



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Engenharia de Processos

**UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO: SIMULAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE**

Gisele de Souza Alves

Campinas – São Paulo – Brasil

Março de 2009



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade Estadual de Campinas
Área de Concentração: Engenharia de Processos

**UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO: SIMULAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE**

Gisele de Souza Alves

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa

Dissertação de mestrado
apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Março de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

AL87u Alves, Gisele de Souza
Unidade de separação de gases por adsorção:
simulação e caracterização do adsorvente / Gisele de
Souza Alves. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Simulação por computador. 3.
Zeólitos. 4. Separação (Tecnologia). I. Lisbôa, Antonio
Carlos Luz. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Gas separation unit by adsorption: simulation and
adsorbent characterization

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Simulation, Zeolite, Separation

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Cesar Costapinto Santana, Dalmo Mandelli

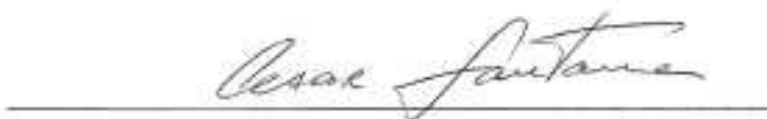
Data da defesa: 18/03/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

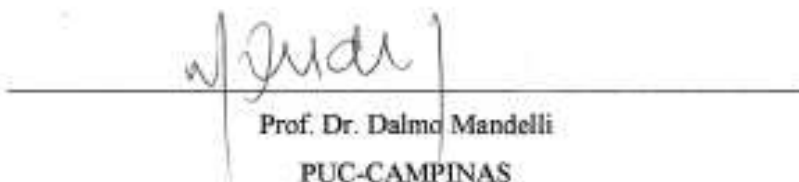
Dissertação de Mestrado defendida por Gisele de Souza Alves e aprovada em 18 de março de 2009 pela banca examinadora constituídas pelos doutores:



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa
FEQ/ UNICAMP



Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana
FEQ/ UNICAMP



Prof. Dr. Dalmo Mandelli
PUC-CAMPINAS

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida pela Química Gisele de Souza Alves e aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de março de 2009.



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

Agradecimentos

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho e, em especial:

a Deus,

ao Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa pela orientação deste trabalho,

ao meu noivo Carlos Eduardo pela compreensão e paciência,

aos meus pais Paulo e Vera e avós pelo carinho,

aos colegas de trabalho do laboratório Manoel, Marcos e aos meus amigos queridos Isabela, Talita e Denilson pela amizade e ajuda,

à Faculdade de Química da PUC Campinas e aos colegas da instituição pelo suporte,

à Unicamp, em específico à Faculdade de Engenharia Química, pela possibilidade de realização do trabalho,

à CAPES pela concessão da bolsa de estudos,

à banca examinadora pela avaliação do trabalho.

Epígrafe

"Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho."

Dalai Lama

Resumo

Alves, G. S. **Unidade de separação de gases por adsorção: simulação e caracterização do adsorvente.** Campinas: UNICAMP, mar. 2009. 55fls. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

As zeólitas são materiais cristalinos porosos encontrados sob forma natural ou sintética com alto poder adsorvente. O estudo deste material como adsorvente industrial foi iniciado em meados dos anos 50. O campo de aplicações das zeólitas é vasto. Podemos citar seu uso como adsorventes para purificação de gases e líquidos, como catalisadores para refino de petróleo e na síntese de produtos orgânicos. O objetivo deste trabalho consiste da caracterização e simulação do processo de adsorção de nitrogênio de uma zeólita. Análises físicas e químicas foram feitas para a caracterização deste material. Pode-se concluir que a zeólita sob a forma de grãos é higroscópica, similar ao tipo faujasita e possui uma grande área superficial $593 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A partir desta última análise (BET), o modelo sofreu uma adaptação para Langmuir para simular o processo de adsorção de nitrogênio pela zeólita. A simulação de uma unidade de separação de gases (nitrogênio e oxigênio) a partir do ar foi realizada através do processo PSA (pressure-swing adsorption) com o auxílio do software MATLAB. Esse processo consiste da adsorção seletiva de gases por meio dos poros do sólido. O programa mostrou que o processo de adsorção de nitrogênio é rápido com duração de segundos devido à afinidade do gás pelo material e ao tipo de processo envolvido.

Palavras chave: caracterização de zeólita sintética, simulação, PSA.

Abstract

Zeolites are crystalline porous materials found naturally or synthetically manufactured with high adsorbent power. The study of this material as an industrial adsorbent began in the mid 50's. The fields of zeolite application are rather wide. Zeolites have been used as adsorbents for purification of gases and liquids, as catalysts for petroleum refining and for synthesis of organic products. The objective of this work was to characterize a sample of zeolite X and to simulate a nitrogen adsorption pilot unit. Physical and chemical analyses were made for the characterization of this material. It is possible to conclude with characterization data that zeolite is hygroscopic, similar to faujasite type, and large superficial area $593 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. With this last analysis (BET), the model was adapted to Langmuir in order to simulate the nitrogen adsorption process onto zeolite. The simulation of a gas separation unit (nitrogen and oxygen) from air was realized through PSA process (*pressure-swing adsorption*) using the MATLAB software. This process consists of selective adsorption of gases through the pores of solid. The program showed that nitrogen adsorption process is fast with seconds of duration due to affinity of the gas for zeolite and the kind of the process involved.

Key words: characterization of a synthetic zeolite, simulation, PSA.

v
Sumário

Agradecimentos.....	i
Epígrafe.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Sumário.....	v
Lista de figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	vii
Nomenclatura.....	viii
1 Introdução.....	1
1.1 Sobre a pesquisa.....	1
1.2 O problema.....	2
1.3 Objetivos.....	2
1.4 Justificativa.....	2
2 Revisão da Literatura ...	3
2.1 Zeólitas.....	3
2.1.1 Estrutura das zeólitas.....	3
2.2 Zeólitas naturais.....	4
2.3 Zeólitas sintéticas.....	7

2.3.1 Zeólitas com pouca sílica ou zeólitas ricas em alumínio.....	8
2.3.2 Zeólitas com quantidade intermediária de sílica.....	8
2.3.3 Zeólitas com muita sílica.....	9
2.3.4 Zeólita sintética comercial do tipo X.....	9
2.4 Aplicação das zeólitas.....	12
2.5 O processo de separação de gases.....	13
2.5.1 Fundamentos de adsorção.....	16
2.5.2 Equilíbrios de adsorção.....	17
2.6 Processo PSA.....	19
3 Materiais e métodos.....	22
3.1 Material.....	22
3.2 Metodologia.....	22
3.2.1 Caracterização do material.....	22
3.2.1.1 Análise granulométrica.....	23
3.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	23
3.2.1.3 Umidade.....	23
3.2.1.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	24
3.2.1.5 Difração de raios-X.....	24
3.2.1.6 Fluorescência de raios-X.....	24
3.2.1.7 Picnometria a gás hélio.....	25

3.2.1.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	25
3.2.1.9 Método BET.....	25
3.2.2 Simulação do processo de separação dos gases pelo método PSA.....	25
4 Resultados e discussões.....	26
4.1 Caracterização da zeólita sintética.....	26
4.1.1 Análise granulométrica.....	26
4.1.1.1 Resultado do teste.....	26
4.1.2 Análise de mapeamento e contagem dos elétrons por microscopia eletrônica de varredura.....	27
4.1.2.1 Resultado do teste.....	28
4.1.3 Umidade.....	28
4.1.3.1 Resultado do teste.....	29
4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)	30
4.1.4.1 Resultado do teste.....	30
4.1.5 Análise do material por difração de raio-X.....	31
4.1.5.1 Resultado do teste.....	32
4.1.6 Análise quantitativa e qualitativa do material por fluorescência de raio-X.....	33
4.1.6.1 Resultado do teste	33
4.1.7 Análise do volume do sólido por variação de pressão (Picnometria a gás).....	34
4.1.7.1 Resultado do teste.....	34

4.1.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	34
4.1.8.1 Resultado do teste	35
4.1.9 Método BET.....	35
4.1.9.1 Resultado do teste.....	36
4.2 Simulação de uma peneira molecular utilizando o método PSA.....	37
4.2.1 Adaptação das isothermas.....	37
4.2.2 Modelo.....	42
4.2.3 Comportamento do material: simulação do processo.....	45
5 Conclusões.....	50
5.1 Caracterização do material.....	50
5.2 Simulação.....	50
5.3 Sugestões para próximos trabalhos.....	51
6 Referências	52

Lista de figuras

Figura 1: Amostra de zeólita natural. Origem: Laboratório de pesquisas do CEATEC da PUC Campinas, 2003.....	5
Figura 2: SBUs e estruturas em rede das zeólitas X, Y ou FAU. (AUREBACH, et al., 2003).....	10
Figura 3: Construção de 4 estruturas de zeólitas diferentes com cavidades β . (AUREBACH, et al., 2003).....	11
Figura 4: Localização de alguns dos sítios catiônicos na faujasita (MONTEIRO, 1995).....	12
Figura 5: Operação usando leito fixo (SEADER; HENLEY, 1998).....	14
Figura 6: Operação usando leito móvel (SEADER; HENLEY, 1998).....	15
Figura 7: Representação esquemática de TSA e PSA (SEADER; HENLEY, 1998).....	15
Figura 8: Tipos de isotermas de fisissorção (SING, 1985).....	17
Figura 9: Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos. (SEADER; HENLEY, 1998).....	20
Figura 10: Seqüência das etapas do ciclo Skarstrom (SEADER & HENLEY, 1998).....	20
Figura 11: Zeólita sintética utilizada nos testes.....	22
Figura 12: Amostra retida na peneira com 2 mm.....	26
Figura 13: Amostra retida na peneira com 1 mm.....	26
Figura 14: Histograma da análise granulométrica.....	27
Figura 15: Grãos de zeólita aumentados 50 vezes.....	28

Figura 16: Grão de zeólita aumentado 500 vezes.....	28
Figura 17: Grão de zeólita aumentado 2000 vezes.....	28
Figura 18: Grãos de zeólita aumentados 5000 vezes.....	28
Figura 19: Gráfico do processo de estabilização da zeólita.....	29
Figura 20: Gráfico de TGA, mostrando a perda de massa e a DTG em função da temperatura; análise com ar sintético.....	30
Figura 21: Gráfico de TGA, mostrando a perda de massa e a DTG em função da temperatura; análise com nitrogênio.....	31
Figura 22: Difração de raios-X da zeólita.....	32
Figura 23: Simulação de uma difração de raios-X da zeólita faujasita. (TREACEY; HIGGINS, 2001).....	32
Figura 24: Dados obtidos a partir da isoterma de nitrogênio.....	37
Figura 25: Gráfico da equação da reta: modelo Langmuir.....	39
Figura 26: Gráfico de ϕ com relação à altura. As linhas correspondem aos tempos de operação.....	48
Figura 27: Gráfico de ϕ com relação ao tempo.....	48
Figura 28: Gráfico de ψ com relação à altura. As linhas correspondem aos tempos de operação.....	49
Figura 29: Gráfico de ψ com relação ao tempo.....	49
Figura 30: Perspectiva em 3D de ϕ com relação à altura e ao tempo.....	49
Figura 31: Perspectiva em 3D de ψ com relação à altura e ao tempo.....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1: Espécies de zeólitas naturais reconhecidas pela Associação Internacional de Mineralogia (IMA) e respectivas fórmulas até 1997. (Rezende, 2005).....	6
Tabela 2: A evolução da peneira molecular (FLANIGEN, 1984).....	8
Tabela 3: Métodos comerciais comuns para separação gasosa (SEADER; HENLEY, 1998).....	14
Tabela 4: Cálculo da retenção de umidade da zeólita.....	29
Tabela 5: Dados obtidos a partir das análises termogravimétricas.....	31
Tabela 6: Resultado normalizado de componentes presentes na zeólita X.....	33
Tabela 7: Dados experimentais obtidos através do método BET.....	38
Tabela 8: Cálculos para obter a equação da reta dentro do modelo Langmuir.....	39
Tabela 9: Modelo matemático para separação de nitrogênio a partir do ar	46

Nomenclatura

Letras Latinas

A_c - área da coluna

A_{esc} - área de escoamento do ar

A_{eq} - área de equivalência

b - constante de BET

c - concentração inicial

c_f - concentração final

C - constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

D - diâmetro da coluna

D_0 - diâmetro do poro

D_i - difusividade do composto binário (nitrogênio-oxigênio)

D_p - diâmetro da partícula

dm - derivada da massa

dt - derivada do tempo

erf - função erro

$f(T)$ - função da temperatura

G - fração mássica

k - coeficiente de transferência de massa

K - constante de BET adaptada para Langmuir

M - massa molecular do adsorbato

\dot{M} - vazão mássica

N_A - número de Avogadro

N_{sci} - número de Schmidt

N_{sh} - número de Sherwood

N_{re} - número de Reynolds

P - pressão no ponto de equilíbrio

P_0 - pressão de saturação do vapor

q - quantidade de gás adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente

q_f - quantidade final de gás adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente

q_m - capacidade adsorvida na monocamada

Q - vazão do gás

S_g - área superficial específica

t - tempo

u - velocidade intersticial

V - volume de gás adsorvido

V_c - volume da coluna

V_m - volume de gás correspondente à monocamada

V_s - volume do sólido

V_v - volume de vazios

z - altura da coluna

Letras gregas

γ - tensão superficial do líquido

ε_b - porosidade entre-partícula (leito)

ε_p - porosidade intra-partícula

ε_t - porosidade total

μ - viscosidade do ar

ξ - coordenada adimensional de distância

θ - ângulo de contato entre o líquido e o sólido

ρ_{ar} - massa específica do ar

ρ_L - densidade do adsorbato

τ - coordenada adimensional de tempo

ϕ - concentração inicial do gás no sólido

ψ - quantidade de gás adsorvida no sólido no estado de equilíbrio

Siglas

BET - iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmet e Teller

DTG - derivada da curva termogravimétrica

PSA - *pressure-swing adsorption*

TGA - análise termogravimétrica

TSA - *temperature-swing adsorption*

VSA - *vacuum swing adsorption*

CAPÍTULO 1

Introdução

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos. Podem ser encontradas sob forma natural ou sintética. Por apresentar estrutura porosa são amplamente utilizadas na indústria devido ao seu poder adsorvente tanto de líquidos quanto de gases.

A peneira molecular do tipo zeólita teve sua primeira aparição em meados dos anos 60, nos processos de craqueamento de petróleo. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Desde então, têm sido alvo de pesquisas e o campo de aplicações aumentou enormemente. É um importante adsorvente comercial para a purificação de gases e outras aplicações.

As zeólitas têm sido tema para muitas pesquisas. Isto tem ocorrido, pois são materiais cristalinos porosos com estrutura bem desenvolvida e propriedades que conferem ótimos resultados no processo de adsorção. (FLANIGEN, 1984).

Quando há exposição de um sólido a um gás temos potencialmente a ocorrência de um processo chamado adsorção, e este pode ocorrer através do método PSA (*pressure swing adsorption*). (NEVES, 2000).

Pressure swing adsorption é uma importante tecnologia utilizada na separação e purificação de misturas gasosas. O conceito do método é relativamente simples. Componentes de uma mistura gasosa são adsorvidos de forma seletiva em materiais micro ou mesoporosos sob alta pressão no interior de uma coluna. O produto final consiste de um gás com alta porcentagem de pureza. (SINCAR, 2002).

A proposta deste trabalho é caracterizar uma zeólita comercial do tipo X a ser utilizada no processo de adsorção. Sendo assim, o material terá a função de adsorver o gás nitrogênio proveniente do ar com o intuito de produzir ar enriquecido em oxigênio, verificando a funcionalidade da zeólita como peneira molecular utilizando o método PSA.

1.1 Sobre a pesquisa

Nesta pesquisa, uma zeólita sintética comercial, identificada pelo fabricante como tipo X, será utilizada como material adsorvente e o material funcionará como uma peneira molecular na separação dos gases nitrogênio e oxigênio a partir do ar. Um dos métodos

conhecidos para o processo de adsorção gás/sólido é o chamado PSA (*pressure swing adsorption*). Esta tecnologia será utilizada como teste na purificação dos gases.

1.2 O problema

O processo de separação de gases envolvendo peneiras moleculares de zeólitas e carvões ativados vem sendo motivo para pesquisas científicas há tempos. As zeólitas em geral são utilizadas para separação e purificação de gases e líquidos.

1.3 Objetivos

Objetivo geral

Caracterizar a zeólita sintética comercial e utilizá-la no enriquecimento de oxigênio no ar por meio do processo PSA (*pressure swing adsorption*).

Objetivos específicos

- Descrever as características do material adsorvente obtidas por meio de análises químicas e físicas;
- Simular uma unidade de separação gasosa utilizando o método PSA;
- Descrever o comportamento do material testado de acordo com o método PSA.

1.4 Justificativa

As zeólitas apresentam várias aplicações dentro do campo da pesquisa industrial. A zeólita do tipo X é bastante utilizada na separação de gases devido a sua estrutura porosa. Dentre os processos existentes para a separação de gases com auxílio de peneiras moleculares está o PSA. Um método relativamente simples e eficiente que vem ganhando aceitação comercial. A purificação do ar é um assunto relevante visto as diversas aplicações que os gases provenientes dele podem ter no cotidiano.

CAPÍTULO 2

Revisão da Literatura

2.1 Zeólitas

Em 1756, o mineralogista sueco Cronstedt reconheceu na natureza as zeólitas como um novo grupo de minerais após a descoberta da estilbita. Ele percebeu que o material entrava em ebulição quando aquecido por isso chamou-o de zeólita (do grego “*zeo*” = que ferve, “*lithos*” = pedra). (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas são caracterizadas como sólidos inorgânicos com estrutura cristalina porosa que funcionam como excelentes adsorventes. (SEBASTIAN et al., 2005). Cerca de 40 zeólitas naturais e 200 sintéticas são conhecidas, mas apenas algumas são comercialmente importantes. Isso se deve ao fato que muitas zeólitas, após desidratação, apresentam um sistema poroso com canais muito pequenos. (MONTEIRO, 1995).

O estudo da zeólita como adsorvente industrial foi iniciado em meados dos anos 50. (FLANIGEN, 1984). Entretanto, a aplicação pioneira como peneiras moleculares surgiu em 1962 em processos de craqueamento de petróleo. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Zeólitas que apresentam poros com diâmetros na faixa de 1 - 10Å são de grande interesse na indústria química, principalmente na adsorção de gases com funções de separação e purificação. (SEBASTIAN et al., 2005).

2.1.1 Estrutura das zeólitas

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados, de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos. Apresentam estrutura tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. (MONTEIRO, 1995).

Segundo a regra de Loewenstein (1954), dois tetraedros de Al não podem ser vizinhos. Nas zeólitas, os tetraedros se ligam formando uma estrutura com canais e cavidades uniformes com alguns ângstrons de dimensão.

Os átomos de alumínio ou silício estão localizados no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. Devido ao fato desses átomos serem compartilhados com os chamados átomos T (Al ou Si) vizinhos, a estrutura do mineral acaba por conter duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos T. O alumínio é trivalente o que acarreta um desbalanceamento de carga que deve ser compensado por outros cátions. (MONTEIRO, 1995).

A fórmula química que representa a estrutura da zeólita é apresentada na fórmula 1:

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot w H_2O \quad (1)$$

sendo M o cátion de valência n.

Na representação acima x + y é o número total de tetraedros na cela unitária (menor estrutura básica que se repete ao longo do cristal) da zeólita. (MONTEIRO, 1995).

Nas zeólitas naturais, M (cátion representado acima) pode ser sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Já nas zeólitas sintéticas, muitos cátions podem ser encontrados vindos da síntese ou por troca iônica. São eles Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , La^{3+} , cátions orgânicos diversos, comumente usados como direcionadores de estrutura – “templates” – como o cátion tetrapropilamônio. (MONTEIRO, 1995).

A classificação das zeólitas de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é feita utilizando um código de 3 letras baseado apenas na sua estrutura, independente da composição química. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Como por exemplo: FAU = faujasita, STI = estilbita. Os poros das zeólitas são classificados dentro da IUPAC de acordo com o tamanho: microporos ($< 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 - 500 \text{ \AA}$) e macroporos ($> 500 \text{ \AA}$). O tamanho dos microporos das zeólitas recebem uma sub classificação e estão divididos em: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), poros médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), poros grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou ainda supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

2.2 Zeólitas naturais

As zeólitas podem ser encontradas em ambientes geológicos com diversas variações. De cavidades em rochas vulcânicas e lavas basálticas provêm os cristais zeolíticos de maior destaque e procura. Visando o aproveitamento econômico, são das jazidas provenientes de

rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares que despertam maior interesse. O material retirado é conhecido pela literatura como *zeólita sedimentar*. Dentre as espécies predominantes podemos destacar: clinoptilolita, phillipsita, chabazita e modernita. (REZENDE, 2005).

Segundo Rezende (2005), as zeólitas em rochas sedimentares no Brasil se concentram na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO), Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP) e Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS) dentre outras zonas potenciais.

As zeólitas naturais, além de serem relativamente abundantes no país, apresentam menor custo, principalmente se for utilizada sob a forma *in natura* ou se utilizar processos pouco complexos. (REZENDE, 2005). Na Figura 1 pode-se observar uma amostra da zeólita natural.



Figura 1: Amostra de zeólita natural. Origem: Laboratório de pesquisas do CEATEC da PUC Campinas, 2003.

Para entender melhor a classificação das zeólitas, utilizamos a Tabela (1) da Associação Internacional de Mineralogia (IMA). Na Tabela são encontradas as espécies de zeólitas com suas fórmulas químicas simplificadas.

Tabela 1: Espécies de zeólitas naturais reconhecidas pela Associação Internacional de Mineralogia (IMA) e respectivas fórmulas até 1997. (Rezende, 2005)

Espécies	Fórmula simplificada	Espécies	Fórmula simplificada
Amicita	$K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 10H_2O$	Hsianghualita	$Li_3Ca_3[Be_3Si_3O_{12}]F_2$
Amonioleucita	$(NH_4)[AlSi_2O_6]$	Kalborsita	$K_6[Al_4Si_6O_{20}]B(OH)_4Cl$
Analcima	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Laumontita	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 18H_2O$
Barrerita	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$	Leucita	$K[AlSi_2O_6]$
Bellbergita	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Levynita – Ca	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_{12}O_{36}] \cdot 17H_2O^{(1)}$
Bikitaita	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Levynita - Na	
Bogsita	$Ca_8Na_3[Al_{19}Si_{17}O_{192}] \cdot 70H_2O$	Lovdarita	$K_4Na_{12}[Be_8Si_{28}O_{72}] \cdot 18H_2O$
Brewsterita – Sr		Maricopaita	$(Pb_2Ca_2)[Al_{12}Si_{16}(O,OH)_{100}] \cdot n(H_2O,OH)$
Brewsterita – Ba	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O^{(1)}$	Mazzita	$(Mg_{2.5}K_2Ca_{1.5})[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Chabazita – Ca		Merlinoita	$K_7Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 22H_2O$
Chabazita – Na	$(Ca_{0.5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O^{(1)}$	Mesolita	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}] \cdot 4H_2O$
Chabazita – K		Montesommaita	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$
Chiavennita	$Ca,Mn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2] \cdot 2H_2O$	Mordenita	$(Na_2,Ca,K)_2[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$
Clinoptilolita – K	$(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O^{(1)}$	Mutinaita	$Na_3Ca_4[Al_{11}Si_{85}O_{192}] \cdot 60H_2O$
Clinoptilolita–Na		Natrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$
Clinoptilolita – Ca		Offretita	$CaKMg[Al_2Si_{13}O_{36}] \cdot 16H_2O$
Cowlesita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5,3H_2O$	Pahasapaita	$(Ca_{3.5}Li_{1.6}K_{1.2}Na_{0.2}x_{213.5})Li_6[Be_{24}P_{24}O_{96}] \cdot 38H_2O$
Dachiardita – Ca		Partheita	$Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Dachiardita – Na	$(Ca_{0.5},Na,K)_{+5}[Al_{4.5}Si_{20-19}O_{48}] \cdot 13H_2O^{(1)}$	Paulingita-K	$(KCa_{0.5}NaBa_{0.5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 27-44H_2O$
Edingtonita	$Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$	Paulingita-Ca	
Epistilbita	$(Ca,Na)_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	Perliaita	$K_9Na(Ca,Sr)[Al_{12}Si_{24}O_{72}] \cdot 15H_2O$
Erionita – Na		Phillipsita – Na	
Erionita – K	$K_2(Na,Ca_{0.5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O^{(1)}$	Phillipsita – K	$(K,Na,Ca_{0.5},Ba_{0.5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12HO$
Erionita – Ca		Phillipsita – Ca	$(Cs,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$, onde $(Cs+n)=1$
Escolécita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$	Pollucita	$Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2,5H_2O$
Estilbita – Ca	$(Ca_{0.5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 28H_2O^{(1)}$	Roggianita	$Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$
Estilbita – Na		Stellerita	$NaCa[Al_3Si_{17}O_{40}] \cdot >7H_2O$
Faujasita – Na		Terranovaita	$Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$
Faujasita – Ca	$(Na,Ca_{0.5},Mg_{0.5},K)_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}] \cdot 16H_2O^{(1)}$	Thomsonita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot \sim 8H_2O$
Faujasita – Mg		Tschermichita	$Ca_4(K_2,Ca,Sr,Ba)_3Cu_3(OH)_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \cdot nH_2O$
Ferrierita – Mg	$(K,Na,Mg_{0.5},Ca_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 8H_2O^{(1)}$	Tschörtnerita	$Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 2H_2O$
Ferrierita – K		Wairakita	$Ca[Be_3(PO_4)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Ferrierita – Na		Weinebeneita	$K_xCa_{(1.5-0.5x)}[Al_3Si_3O_{12}] \cdot 5H_2O$; onde $0 < x < 1$
Garronita	$Na,Ca_{2.5}[Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 14H_2O$	Willhendersonita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 4H_2O$
Gaultita	$Na_2[Zn_2Si_7O_{18}] \cdot 5H_2O$	Yugawaralita	
Gismondina	$Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 4,5H_2O$		
Gmelinita – Ca			
Gmelinita – K	$(Na_2,Ca,K)_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 22H_2O^{(1)}$		
Gobbinsita	$Na_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Gonnardita	$(Na,Ca)_6[Al_6Si_{20}O_{40}] \cdot 12H_2O$		
Goosecrookita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$		
Gottardita	$Na_3Mg_3Ca_5[Al_{19}Si_{117}O_{272}] \cdot 93H_2O$		
Harmotoma	$(Ba_{0.5},Ca_{0.5},K,Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Heulandita – Ca		Minerais com status duvidoso de zeólita	
Heulandita – Sr	$(Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot \sim 24H_2O^{(1)}$	Paranatrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$
Heulandita – K		Tetranatrolita	$(Na,Ca)_{16}[Al_{19}Si_{21}O_{80}] \cdot 16H_2O$
		Tvedalita	$(Ca,Mn)_4Be_3Si_6O_{17}(OH)_4 \cdot 3H_2O$

Obs.: (1) As espécies são integradas em *série*, por isso, a fórmula representa a composição genérica da *série*. (2) A fórmula simplificada é tida como *representativa* ao invés de *ideal*.

Em todo o planeta existem jazidas exploradas comercialmente, como nos Estados Unidos e Cuba, mas a maior produção concentra-se na Ásia. As aplicações deste material vão desde o campo da proteção ambiental ao ramo industrial, no controle da poluição e como matéria-prima para obtenção de zeólitas sintéticas. (REZENDE, 2005).

2.3 Zeólitas sintéticas

Zeólitas sintéticas são normalmente comercializadas sob a forma de grãos regulares com diâmetro controlado usando um material ligante (alumina, argila, sílica, etc.). A formação da ligação tem o intuito de reduzir a queda de pressão nas colunas de adsorção. (AUREBACH, 2003).

As zeólitas sintéticas apresentam uma vantagem sobre as zeólitas naturais, pois são uniformes com relação ao tamanho e forma dos canais além de possuir uma composição química previamente definida. Outra diferença importante está na pureza: as zeólitas sintéticas são altamente puras devido ao processo de síntese química. Entretanto, seu elevado custo restringe seu uso a aplicações que exigem maior uniformidade quanto à estrutura e composição, como por exemplo, catálise de hidrocarbonetos. (REZENDE, 2005).

Segundo Flanigen (1984), no final dos anos 50, ocorreu um progresso comercial principalmente com o uso das zeólitas sintéticas tipos X e Y nos processos de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos.

Após duzentos anos de trabalho científico, o conceito de *peneira molecular* foi criado em 1932 por McBain. Sólidos porosos capazes de adsorver de forma seletiva moléculas cujo tamanho permite entrar dentro de canais podem ter esse conceito. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

As propriedades das zeólitas têm sido exploradas em muitas disciplinas científicas como química orgânica e inorgânica, físico-química, bioquímica, cristalografia, catálise, dentre outras além de todos os campos de processos tecnológicos na área de engenharia química. (BRECK, 1974).

Desde os anos 60 as zeólitas mais utilizadas comercialmente como peneiras moleculares na adsorção e catálise são do tipo A, X e Y. (FLANIGEN, 1984). Na Tabela abaixo (2) é apresentado um resumo da evolução do material como peneira molecular:

Tabela 2: A evolução da peneira molecular (FLANIGEN, 1984)

Zeólitas com pouca sílica (Si/Al 1-1,5)	A, X
Zeólitas com quantidade intermediária de sílica (Si/Al ~ 2-5)	a) zeólitas naturais: erionita, chabazita, clinoptilolita, modernita b) zeólitas sintéticas: Y, L, modernita macroporosa, omega
Zeólitas com muita sílica (Si/Al ~ 10-100)	a) estruturas modificadas termoquimicamente: variantes de Y com muito silício, modernita, erionita
Peneiras moleculares de sílica	

Segundo Breck (1974), os primeiros experimentos realizados para a adsorção de gases foram conduzidos em peneiras moleculares de zeólitas minerais. Em 1948, associados da Union Carbide Corporation conseguiram produzir as primeiras zeólitas sintéticas. Este processo significou um grande avanço científico.

2.3.1 Zeólitas com pouca sílica ou zeólitas ricas em alumínio

De acordo com Aurebach e colaboradores (2003), a descoberta de zeólitas A e X por cientistas dos laboratórios da Union Carbide ocorreu em 1959 e mesmo com muitas outras estruturas de zeólitas descobertas desde então, estas ainda apresentam uma importância comercial e acadêmica muito relevante. Zeólitas do tipo A e X possuem um número máximo de sítios de troca de cátions balanceados por alumínio em sua estrutura. Além disso, possuem o maior conteúdo de cátions que funcionam como excelentes agentes de troca iônica.

2.3.2 Zeólitas com quantidade intermediária de sílica

Seguindo com a evolução em zeólitas, teve-se a idéia de sintetizar zeólitas com uma maior quantidade de silício. Cientistas dos laboratórios da Union Carbide reconheceram que a estrutura tetraédrica de alumínio do material considerava um sítio de instabilidade para o ataque de ácido e vapor de água. Com isso, em 1964, Breck reportou a síntese da zeólita Y,

a qual possuía uma razão Si/Al de 1,5 a 3,8 e estrutura similar a zeólita X e ao mineral faujasita. Ao contrário das zeólitas do tipo X e A, estas apresentam menos alumínio em sua composição o que favorece a estabilidade térmica e ácida e prepara o caminho para o desenvolvimento da zeólita Y. (FLANIGEN, 1984).

2.3.3 Zeólitas com muita sílica

Entre as décadas de 1960 e 1970, os laboratórios de desenvolvimento e pesquisa da Mobil Oil Co. sintetizaram zeólitas com alto teor de sílica, como por exemplo a ZSM-5. Foi reportada a proporção Si/Al de 10 a 100, ou maior. Mesmo contendo pouco alumínio as manifestações ácidas nestas zeólitas são adequadas às reações de catálise envolvendo hidrocarbonetos. Os tipos do material contendo quantidades pequenas ou intermediárias de sílica apresentam uma superfície hidrofílica heterogênea com cristais porosos no interior. Em contraste, a zeólita com muita sílica apresenta características mais homogêneas com relação à seletividade hidrofílica. As propriedades de troca catiônica permitem a introdução de grupos ácidos OH via reações de troca iônica, essencial para o desenvolvimento de catálise envolvendo hidrocarbonetos ácidos. (FLANIGEN, 1984).

Um método alternativo para a produção deste tipo de zeólitas foi reportado pela primeira vez na década de 1960, através de procedimentos de reações de modificação termoquímica que levaram a desaluminação do material. Essas modificações são tecnologicamente importantes inclusive na produção da zeólita Y para aplicações de remoção de alumínio no processo de craqueamento catalítico. A desaluminação resulta em uma estrutura com grande estabilidade térmica e aumenta as propriedades catalíticas. (AUREBACH, et al., 2003).

2.3.4 Zeólita sintética comercial do tipo X

O mineral faujasita foi descoberto em 1842. As zeólitas sintéticas semelhantes são X e Y e, desde então, estas têm sido muito utilizadas industrialmente; a estrutura da faujasita se tornou objeto de muitas pesquisas científicas. (JOHNSON, 1999).

Estas zeólitas são macroporosas e embora tenham estrutura semelhante a faujasita (FAU), apresentam diferenças na composição e nas propriedades. A zeólita X (Figura 11)

apresenta uma relação $\text{Si/Al} \approx 1.25$ ($[\text{AlSiO}_4]$). Um protocolo de síntese para zeólita X com a relação $\text{Si/Al} \approx 1$ foi reportado nos anos 80, e esse material se tornou um importante adsorvente para separação de oxigênio do ar usando o método PSA (*pressure-swing adsorption*). Unidades de construção secundárias (SBU) e estrutura em rede da zeólita X, Y ou faujasita estão apresentadas na Figura 2.

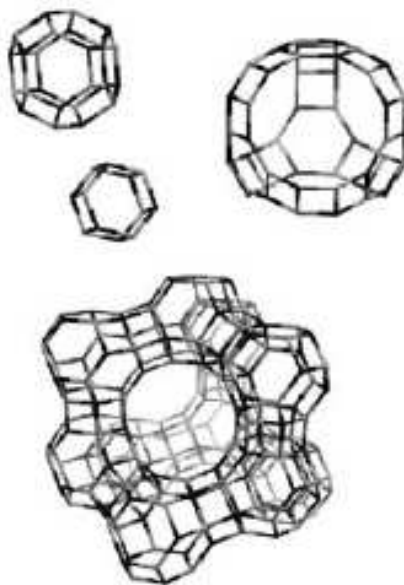


Figura 2: SBUs e estruturas em rede das zeólitas X, Y ou FAU. (AUREBACH, et al., 2003).

A estrutura pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de 6 membros ($2,2\text{\AA}$), cavidade β (sodalita) dispostos de forma tetraédrica, e uma supercavidade com anéis de 12 membros ($7,4\text{\AA}$). A conectividade desta cavidade permite a difusão das moléculas em três dimensões no interior do cristal. A zeólita X pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}$. Moléculas maiores que a água ou a amônia têm acesso apenas as supercavidades não passando por espaços vazios dentro da cavidade da sodalita. Por isso, todas as reações e a adsorção da maioria dos adsorvatos estão confinadas às supercavidades. (AUREBACH, et al., 2003). A Figura 3 mostra como a unidade da sodalita pode se unir para formar um esquema zeolítico.

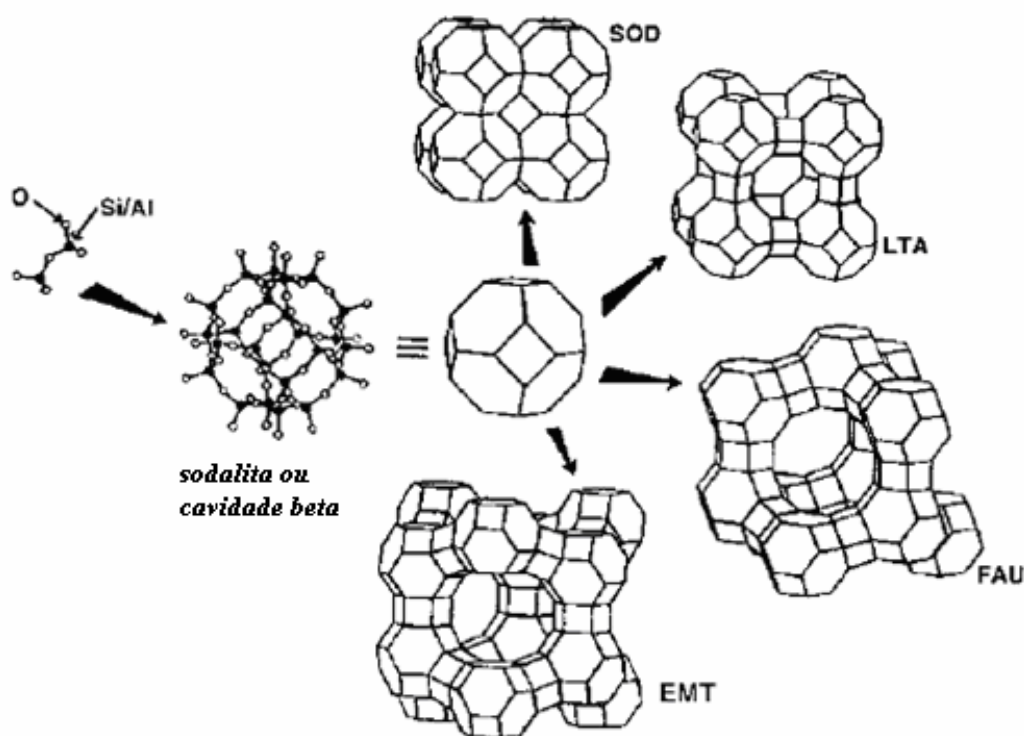


Figura 3: Construção de 4 estruturas de zeólitas diferentes com cavidades β . (Adaptado de AUREBACH, et al., 2003).

Um par de TO_4 é ligado a uma única cavidade por ligações T-O-T. Em uma representação mais simples os átomos de oxigênio são omitidos e linhas retas são desenhadas e se conectam aos átomos T. A cavidade β é encontrada em estruturas SOD, LTA, FAU e EMT. (AUREBACH, et al., 2003).

Cátions de compensação e moléculas de água ocupam o seu interior com grande liberdade de movimento permitindo troca iônica e desidratação. Isso ocorre devido a uma elevada superfície específica interna das zeólitas. As propriedades das zeólitas podem ser afetadas, dentre outros fatores, pela localização dos cátions de compensação. A localização desses cátions na zeólita faujasita pode ser vista abaixo (Figura 4).

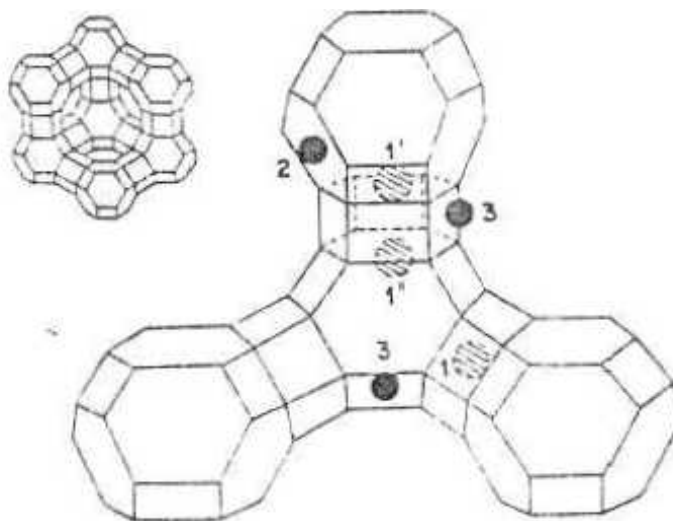


Figura 4: Localização de alguns dos sítios catiônicos na faujasita (MONTEIRO, 1995).

Existem seis sítios distintos:

- ✓ Sítio I (1): no centro do prisma hexagonal;
- ✓ Sítio I' (1'): dentro da cavidade β , adjacente ao prisma hexagonal;
- ✓ Sítio II (2): dentro da supercavidade (próximo ao anel de 6 membros da cavidade β);
- ✓ Sítio II' (2'): dentro da cavidade β (próximo ao anel de 6 membros e oposto ao sítio 2);
- ✓ Sítio III (3): próximo às paredes da supercavidade;
- ✓ Sítio IV (4): no centro da supercavidade aproximadamente. (MONTEIRO, 1995).

A zeólita X tem sido utilizada principalmente em processos de craqueamento de petróleo, abrandamento de águas, indústria de detergentes e ainda como agente separador de ar. (JOHNSON, 1999). A grande quantidade de aplicações comerciais se deve principalmente ao fato da zeólita ser macroporosa e, portanto, adsorver a maioria das moléculas rapidamente. (BRECK, 1974).

2.4 Aplicação das zeólitas

De acordo com Monteiro (1995), zeólitas têm sido utilizadas como adsorventes para purificação e secagem de gases (natural, industriais) e líquidos, como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem

diâmetro cinético abaixo de 10 Å. A síntese de zeólitas com macroporos para utilização no processo de moléculas mais volumosas utilizadas principalmente em produtos farmacêuticos e na química fina tem sido alvo de muitas pesquisas nos últimos anos. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Zeólitas como peneiras moleculares têm sido utilizadas para purificação como secagem de gás natural, remoção de CO₂, e ainda como combatente da poluição auxiliando a remoção de compostos NO_x e SO_x. Podem ainda auxiliar nos processos de separação (*bulk*), como xilenos, olefinas e oxigênio a partir do ar. (FLANIGEN, 1984). Dentre outras aplicações têm-se o tratamento de águas residuais e de efluentes nucleares, ração animal e condicionamento de solos. (MONTEIRO, 1995).

2.5 O processo de separação de gases

Os processos de separação de gases consistem em transformar uma mistura em duas ou mais substâncias cujas composições diferem. Em muitos deles a separação é causada por meio de um agente. (KING, 1980). Para a adsorção, este agente é chamado de adsorvente ou simplesmente sorvente. A adsorção tem sido a saída para muitos processos de separação na indústria; o resultado depende da qualidade do adsorvente. (YANG, 2003).

A separação e purificação de misturas de gases por meio de adsorção seletiva estão presentes nas indústrias química, petroquímica, ambiental, médica e eletrônica. São encontradas muitas patentes relacionadas à separação de gases por adsorção. Uma das razões se deve a viabilidade comercial de adsorventes como peneiras moleculares de zeólitas e carvões ativados, sílica, alumina em gel, sorventes poliméricos, dentre outros. Outra razão está relacionada à flexibilidade de equipamento e operação envolvendo processos que se utilizam desses materiais. (AUREBACH, 2003).

Para Aurebach (2003), a separação de misturas gasosas através de zeólita pode ser afetada por alguns fatores como:

- ✓ “Tamanho ou impedimento estérico de alguns componentes da mistura gasosa com relação aos poros da zeólitas, assim como outros componentes podem ser adsorvidos com maior facilidade;”

- ✓ “Seletividade termodinâmica, que consiste da medida quantitativa da adsorção preferencial por alguns componentes da mistura gasosa uma vez que todos conseguem penetrar os poros do material;”
- ✓ “Seletividade cinética, que ocorre por meio da medida quantitativa devido a habilidade de certos componentes entrarem pelos poros da zeólita e serem adsorvidos mais rapidamente que outros componentes.”

A separação de gases a partir do ar é um processo adsorativo. A estrutura catiônica das zeólitas permite descrever suas propriedades adsorativas. Com isso o processo de separação é favorecido. (SEBASTIAN et al., 2005).

Dentre os processos de separação gasosa podemos citar TSA (*temperature/ thermal swing adsorption*), VSA (*vacuum swing adsorption*), PSA (*pressure swing adsorption*). Alguns dos métodos mais comuns para o processo de adsorção estão apresentados abaixo (Tabela 3).

Tabela 3: Métodos comerciais comuns para separação gasosa (SEADER; HENLEY, 1998).

Alimentação	Tipo de leito	Método utilizado	Aplicação principal
Gasosa	Fixo	TSA	Purificação
Gasosa	Combinação de fixo com móvel	TSA	Purificação
Gasosa	Fixo	PSA	Separação do <i>bulk</i>
Gasosa	Fixo	VSA	Separação do <i>bulk</i>

Existem dois esquemas de operação como mostram as Figura 5 e 6.

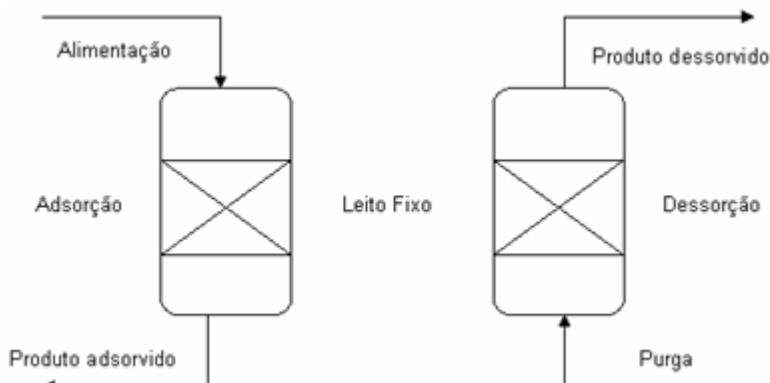


Figura 5: Operação usando leito fixo (SEADER; HENLEY, 1998).

O esquema apresentado na Figura 5 é amplamente utilizado não só para gases, mas também para líquidos. Este sistema comporta partículas de adsorvente com faixa de tamanho 0,05 a 1,2 cm. Enquanto a pressão da coluna diminui com o aumento do tamanho da partícula, a taxa de transporte do soluto aumenta. Com a finalidade de evitar trepidação ou fluidização da coluna durante a adsorção, o fluxo de alimentação geralmente é descendente. A adsorção em leito fixo também recebe o nome de percolação. No caso de purificação ou separação de gases, o adsorvente é regenerado na maioria dos casos de acordo com os processos citados na Tabela 3. Já o esquema da Figura 6 consiste de leitos móveis que serão detalhados no processo PSA. (SEADER; HENLEY, 1998).



Figura 6: Operação usando leito móvel (SEADER; HENLEY, 1998).

O método TSA pode ser aplicado tanto a gases quanto a líquidos. Nele, o adsorvente é regenerado pelo processo de dessorção a altas temperaturas. Temperaturas estas maiores que as usadas no processo de adsorção como mostra a Figura 7. No esquema é representado os processos TSA e PSA.

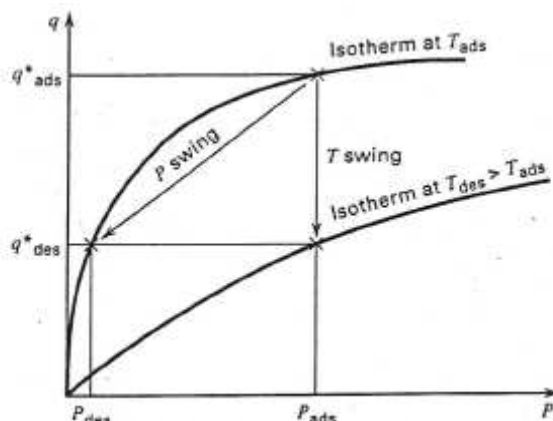


Figura 7: Representação esquemática de TSA e PSA (SEADER; HENLEY, 1998).

O método consiste de uma configuração simples, que trabalha com dois leitos fixos em paralelo, operando ciclicamente como o esquema da Figura 5. Enquanto uma coluna adsorve (coluna 1) à temperatura ambiente, a outra coluna (coluna 2) desorve à altas temperaturas. Este ciclo consiste de 4 etapas: adsorção em 1 até a curva de ruptura (saturação); aquecimento até 2; desorção em 2 com uma pequena carga de adsorbato; resfriamento em 1 até atingir a temperatura ambiente novamente. Devido ao aquecimento e resfriamento da coluna que requer horas, o processo TSA pode durar de horas a dias. Com isso, esse processo serve praticamente para purificação envolvendo quantidades pequenas de adsorvente. O processo VSA na sua configuração mais simples consiste de dois leitos fixos trabalhando em paralelo em operações cíclicas e se assemelha ao PSA. Diferentemente do TSA, esses dois processos utilizam um mecanismo de aumento de pressão ou criam um ambiente de vácuo durante o processo de adsorção e podem ser usados apenas para gases. Isso ocorre, pois a pressão exerce pouca ou quase nenhuma influência sobre líquidos. O Processo PSA será detalhado no capítulo a seguir. (SEADER; HENLEY, 1998).

Inúmeras práticas industriais fazem uso de zeólitas nos processos de separação e purificação de gases. De todas as aplicações, a produção simultânea de nitrogênio e oxigênio a partir do ar vem merecendo destaque. (AUREBACH, 2003).

2.5.1 Fundamentos de adsorção

O processo de adsorção explora a capacidade de sólidos porosos (adsorventes) de concentrar em suas superfícies certas substâncias (adsorbatos) a partir de soluções. Sendo assim, componentes de soluções, líquidas ou gasosas, podem ser separados. Existem dois tipos de adsorção: química e física. (SUZUKI, 1990).

Segundo a IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada) a “Adsorção é o enriquecimento ou (adsorção positiva, ou resumidamente, adsorção) ou empobrecimento (adsorção negativa) de um ou mais componentes na camada interfacial”. (EVERETT; KOOPAL, 1971).

A adsorção química ou quimissorção ocorre quando moléculas do adsorbato se unem à superfície do adsorvente através de ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.

Já a adsorção física ou fisissorção é causada principalmente por forças de Van der Waals e forças eletrostáticas entre moléculas do adsorbato e átomos que compõem a superfície do adsorvente. (SUZUKI, 1990). O processo PSA é um exemplo de adsorção física e será discutido adiante.

2.5.2 Equilíbrios de adsorção

O equilíbrio de adsorção está baseado na distribuição do soluto entre o fluido e a superfície do sólido. (SEADER; HENLEY, 1998). As isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever o processo de adsorção sem fornecer informações relacionadas ao mecanismo das reações envolvidas. (SOUZA, et.al., 2007).

A maioria das isotermas resultantes da adsorção física estão agrupadas em 5 classes (Figura 8); os 5 tipos I a V originalmente propostos por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT). A isoterma do tipo VI é relativamente rara e foi identificada posteriormente. (GREGG; SING, 1982).

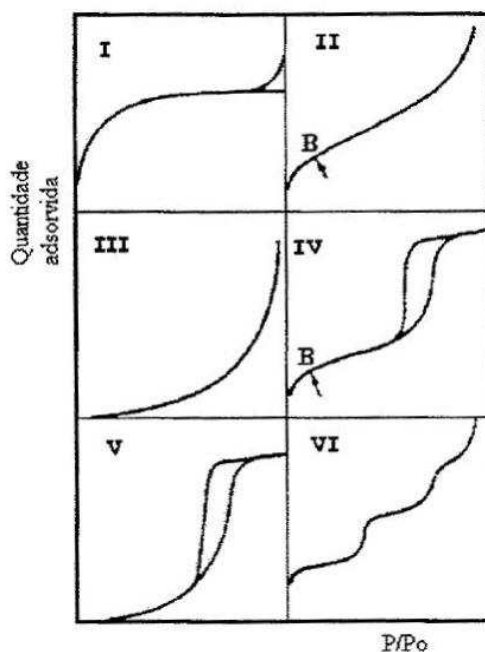


Figura 8: Tipos de isotermas de fisissorção (SING, 1985).

Na figura acima, o eixo X representa a pressão relativa e o eixo Y a quantidade de material adsorvido. Isotermas do tipo I correspondem à classificação IUPAC para os fenômenos de adsorção em sistemas gás/sólido (SING et al., 1985), e são do tipo Langmuir,

apresentando características de *sólidos microporosos* com superfícies externas relativamente pequenas como nos carvões ativados e zeólitas. (ADAMSON; GAST, 1997).

Segundo Atkins (1994), a teoria de Langmuir está baseada no fato de a adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento na monocamada e afinidade iônica. A porção de material adsorvida em uma superfície a uma dada temperatura depende da quantidade do mesmo na fase gasosa e essa dependência recebe o nome de isoterma de adsorção. (HUNTER, 1993). A equação recebeu o nome de "Isoterma de Langmuir" (SEBASTIAN, et al., 2005):

$$\frac{P}{P_0 q} = \frac{1}{b q_m} + \frac{P}{q_m P_0} \quad (2)$$

em que:

P : pressão no ponto de equilíbrio;

q : quantidade de gás adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

q_m : capacidade adsorvida na monocamada (mg g^{-1});

b : constante de Langmuir;

P_0 : pressão de saturação do vapor.

Se um sistema segue a Isoterma de Langmuir, ao colocarmos em um gráfico os valores de P/qP_0 versus P devemos obter uma reta, cuja interseção com o eixo Y corresponde ao valor de $1/Q_m b$ e cuja inclinação corresponde ao valor de $1/Q_m$. (YU et al., 2001).

O tipo II é muito comum no caso de adsorção física e corresponde à formação de multicamadas. A ocorrência da isoterma do tipo III é rara. Os tipos IV e V refletem o fenômeno de condensação capilar e podem apresentar efeitos de histerese. Além disso, o tipo IV é encontrado em muitos adsorventes mesoporosos e o tipo V descreve uma interação adsorvente-adsorbato similar à do tipo III. Os degraus no gráfico representam a capacidade de adsorção na monocamada. (ADAMSON; GAST, 1997).

2.6 Processo PSA

Pressure swing adsorption (PSA) é uma tecnologia muito utilizada na separação e purificação de misturas gasosas. O número de pesquisas envolvendo este processo vem aumentando desde a primeira patente datada em 1960 nos Estados Unidos por C.W. Skarstrom. (SINCAR, 2002).

O processo PSA é um exemplo de adsorção física que surgiu no final dos anos 50, mas apenas na década de 80, esse processo ganhou aceitação comercial. Nos anos 90, os desenvolvimentos em PSA não passaram por grandes inovações, apenas pequenas atualizações nos processos existentes. Atualmente, a tendência é desenvolver processos mais compactos, com tempos menores de ciclos a fim de diminuir custos e necessidades energéticas. Processos mais eficientes têm buscado desenvolver novos adsorventes, como por exemplo, à base de zeólitas. (AUREBACH, et al., 2003).

Um protocolo para a síntese da zeólita X com a relação Si/Al ≈ 1 foi reportado nos anos 80, e esse material, se tornou um importante adsorvente para separação de oxigênio do ar usando o método PSA (*pressure-swing adsorption*). (AUREBACH, et al., 2003).

Ao contrário do TSA, o PSA possui uma estrutura mecânica que aumenta a pressão do sistema com o intuito de provocar a separação. Enquanto um leito adsorve a altas pressões o outro desorve a baixas pressões.

De um modo simplificado, o método consiste de duas colunas de adsorção em paralelo, operando em ciclos. Cada leito funciona de forma alternada com períodos de duração iguais. Primeiro ocorre a pressurização seguido de adsorção e em segundo a despressurização (*blowdown*) seguido da purga. O gás de alimentação é utilizado na pressurização e uma parte do efluente gasoso produzido é usado para a purga. Na Figura 7, enquanto o processo de adsorção ocorre no leito 1, parte do gás adsorvido é levado ao leito 2 para a purga do mesmo em uma direção contracorrente à direção do fluxo do gás de alimentação durante a etapa de adsorção. Tanto as etapas de adsorção quanto à de purga representam menos de 50% do tempo de ciclo total. O tempo do ciclo para PSA normalmente é curto, com duração de segundos a minutos, com isso o sistema requer uma quantidade maior de adsorvente no leito. (SEADER; HENLEY, 1998). Um esquema geral do processo está apresentado na Figura 9.

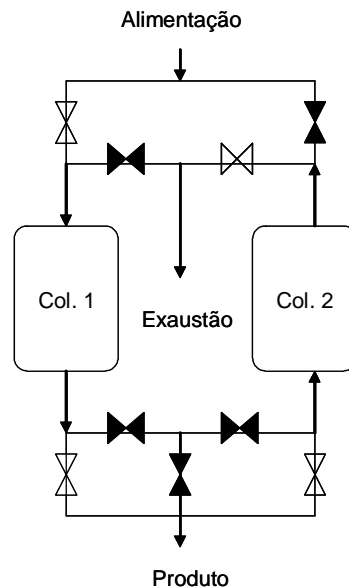


Figura 9: Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos. (SEADER; HENLEY, 1998).

Esse processo é utilizado somente para adsorção de gases, pois a pressão exerce pouco ou quase nenhum efeito sobre a adsorção de líquidos. Foi originalmente usado por Skarstrom apenas para purificação e retirada de umidade do ar. (SEADER; HENLEY, 1998).

A sequência das etapas do ciclo básico de Skarstrom, o qual opera com dois leitos, é mostrado na Figura 10.

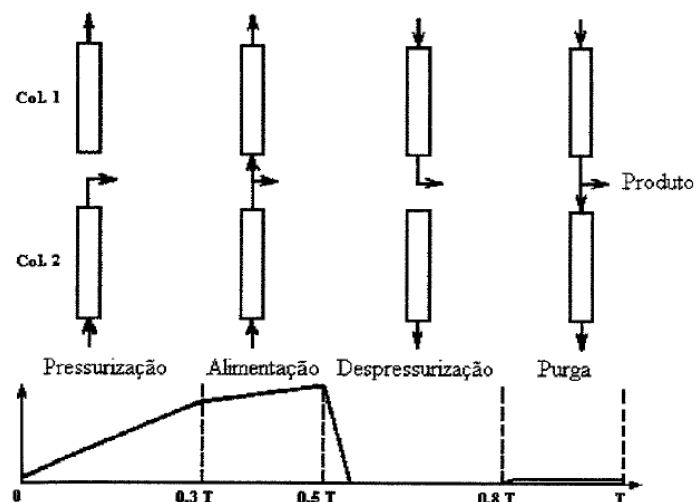


Figura 10: Sequência das etapas do ciclo Skarstrom (SEADER & HENLEY, 1998).

Os equilíbrios de adsorção ou cinéticas de adsorção exercem total efeito nas separações utilizando o processo PSA. As cinéticas referem-se à transferência de massa

externa e/ou interna a partícula do adsorvente. Ambos são muito importantes comercialmente. No caso de separação de ar utilizando zeólitas como material adsorvente, o equilíbrio de adsorção é um fator controlador. (SEADER; HENLEY, 1998).

Além da separação de oxigênio do ar dito anteriormente, o método pode ser utilizado para separação de outros gases como nitrogênio e argônio, separação de gás natural, hidrocarbonetos, dentre outros. (NEVES, 2000). De acordo com a literatura, para o caso das zeólitas, o equilíbrio é prontamente atingido e o nitrogênio é mais fortemente adsorvido que oxigênio e o argônio. Considerando o ar com 21% de oxigênio, e 1% de argônio, é possível produzir oxigênio com 96% e nitrogênio acima de 99% de pureza. (SEADER; HENLEY, 1998).

A adsorção de um ou outro gás leva em consideração o tipo de adsorvente ao qual é submetido. Em peneiras moleculares de carbono, por exemplo, o processo de difusão do oxigênio é 20 a 40 vezes mais rápido que o do nitrogênio devido ao fato de que o oxigênio é levemente menor que o nitrogênio. Por outro lado, certas zeólitas adsorvem preferencialmente o nitrogênio já que este possui um momento quadrupolo que interage com os cátions dentro da cavidade da zeólita. (YANG, 2003; REYNOLDS, 2006).

Destacando a produção de oxigênio, a técnica oferece vantagens relacionadas ao consumo de energia se comparado a processos de criogenia. Basicamente, pode-se dizer que o nitrogênio do ar é adsorvido em sítios reativos dentro dos poros da peneira molecular de zeólita e o oxigênio flui para fora dela sendo produzido com alta pureza. (BÉCHAUD, et al., 2001).

As vantagens deste processo são: garantia de resultados acima de 99%; flexibilidade (processo operando tipicamente na faixa de 25-100%) e operação totalmente automatizada mesmo com flutuações de pressão, temperatura e fluxo. (VOSS, 2005).

Entretanto, os adsorventes comumente utilizados como zeólitas, carvões ativados, aluminas e a própria sílica gel apresentam um fator complicador: heterogeneidade de superfície. A heterogeneidade provém de diferenças de natureza química desses materiais. Apesar disso, pode-se dizer que o desenvolvimento do processo PSA para separação de gases utilizando estes adsorventes tem sido extremamente eficiente. Porém muitas pesquisas ainda precisam ser feitas na área a fim de aprimorar ainda mais a técnica. (SINCAR, 2002).

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

3.1 Material

Uma zeólita sintética, sob a forma de grãos, identificada como tipo X, foi utilizada em todo o trabalho (Figura 11). O material foi mantido em dessecador até o momento do uso. Para a secagem do material será utilizada uma estufa modelo Q-314M242, Quimis Aparelhos Científicos e a pesagem do material foi feita em balança analítica, Bel Equipamentos.



Figura 91: Zeólita sintética utilizada nos testes

3.2 Metodologia

3.2.1 Caracterização do material

Para a caracterização do material foram feitas algumas análises físicas e químicas. São elas: análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura, umidade, análise termogravimétrica (TGA), difração de raio-X, fluorescência de raio-X, picnometria a gás hélio, porosimetria por intrusão de mercúrio, método BET.

3.2.1.1 Análise granulométrica

A análise foi realizada no laboratório de desenvolvimento de processos em sistemas particulados (LDPSP). O agitador de peneiras utilizado modelo PRODUTEST, Telastem Peneiras Para Análise Ltda, determinou a faixa granulométrica do material. As peneiras adotadas modelo GRANUTEST, Telastem Peneiras para Análise. foram montadas nas faixas de granulação 4,0; 2,0; 1,0; 0,71 (abertura em mm). agitador foram montadas peneiras com faixas próximas ao diâmetro do material. Uma quantidade de amostra foi despejada na primeira peneira até não ser possível visualizar o fundo. A peneira foi tampada e o agitador foi ligado por um período de tempo suficiente para separação dos grãos.

3.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia foi feita no laboratório de recursos analíticos e de calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Alguns grãos da zeólita foram previamente metalizados e a varredura foi feita no microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO 440i, Leica, de alta resolução, com detector SE (elétrons secundários). Este equipamento foi usado com o intuito de fornecer imagens eletrônicas do material.

3.2.1.3 Umidade

Para avaliar a umidade do material recolheu-se uma quantidade de amostra que ficou sob a exposição do ar ambiente até adquirir o máximo de umidade possível. O material foi pesado e teve sua massa anotada. A amostra permaneceu em estufa por aproximadamente 48 horas a uma temperatura de 220 °C e foi pesado novamente. O teste foi realizado no laboratório de desenvolvimento de processos em sistemas particulados (LDPSP) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.2.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento modelo Netzsch TG 209. Foi pesada em um cadinho uma massa de amostra de 20,5 mg, sob a forma pó e levada para dentro do equipamento a faixa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹, a vazão de gás foi de 20 mL min⁻¹ e a faixa de temperatura analisada foi de 20-900 °C para ambas as análises (ar sintético e nitrogênio). Os dados obtidos forneceram a perda de massa do material com o aumento de temperatura.

3.2.1.5 Difração de raios-X

O teste foi realizado em um equipamento modelo X'Pert, Philips, do laboratório de recursos analíticos e de calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Na preparação foram macerados dois gramas do material que foi seco em estufa e mantido em dessecador até o momento da análise. O estudo foi realizado a temperatura ambiente sob o ângulo 2θ na faixa 5-65° com um passo de 0,02° a cada segundo, típico para zeólitas. O tempo de análise durou cerca de 50 minutos. O equipamento permaneceu ligado a 40 kv e 40 mA de corrente.

3.2.1.6 Fluorescência de raios-X

A análise foi feita no laboratório de caracterização de materiais por fluorescência de Raios-X, na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp utilizando um espectrofotômetro de fluorescência de raios X modelo RIX 3100, Rigaku. Aproximadamente dois gramas do material foram macerados e compactados em uma prensa hidráulica com uma carga de 10 Mpa, em forma de pastilha com 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. O espectrofotômetro foi ajustado a um tubo de raios-X de ródio com tensão, corrente e condições de varredura variando de elemento para elemento. O tempo total do teste foi de 1 hora para análise qualitativa e mais 40 minutos para a análise quantitativa dos elementos que foram detectados na primeira varredura. O experimento foi feito à temperatura ambiente e foi utilizado vácuo acima de 13 Pa.

3.2.1.7 Picnometria a gás hélio

O teste de picnometria foi realizado no laboratório de análises e caracterização de produtos e processos (LCPP), da Faculdade de Engenharia da Unicamp. Um picnômetro a gás modelo Accupyc 1330, Micromeritics, foi utilizado para determinação do volume e densidade da partícula do sólido em estudo. O teste foi realizado a uma temperatura de 24 °C com 20 purgas a uma pressão de 19,5 psig e com uma taxa de equilíbrio de 0,001 psi/min. A massa da amostra foi 6,677 g. Durante a análise foram feitas 10 corridas.

3.2.1.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Assim como a picnometria, o teste de porosimetria também foi realizado no LCPP. O objetivo deste teste é descrever a estrutura porosa da zeólita e o mesmo foi realizado utilizando um porosímetro modelo Autopore III, Micromeritics. A análise foi feita à temperatura ambiente e a massa da amostra foi de 1,115 g.

3.2.1.9 Método BET

As isotermas de nitrogênio foram obtidas utilizando um equipamento modelo ASAP 2010, Micromeritics. Uma pequena quantidade de amostra após a secagem foi colocada no equipamento. A temperatura utilizada foi 77 K sob uma faixa de pressão de 8 a 925 mmHg e as condições do equipamento foram adaptadas para o material em estudo. A área específica do material foi obtida pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

3.2.2 Simulação do processo de separação dos gases pelo método PSA

A simulação do processo de adsorção de nitrogênio por meio da zeólita sintética foi feito com o auxílio de um software matemático (MATLAB). A concentração de nitrogênio foi medida ao longo da variação da altura da coluna e com o passar do tempo, como veremos no capítulo 4.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussões**4.1 Caracterização da zeólita sintética**

Abaixo estão descritos os testes realizados para caracterização do material e seus respectivos resultados.

4.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica determina o tamanho das partículas sólidas de um material, além de determinar a frequência com que ocorrem em uma determinada faixa de tamanho. Para partículas que contêm forma geométrica como esfera, cilindro ou cubo, a determinação do tamanho das mesmas ocorre pela medida do diâmetro da base e altura e do comprimento da aresta. Várias técnicas de análise granulométrica podem ser aplicadas a faixas granulométricas definidas. (LIMA & LUZ, 2001).

4.1.1.1 Resultado do teste

Após a agitação o material ficou retido entre as peneiras de 2 mm e 1mm como mostram as Figuras 12 e 13.

Análise granulométrica da zeólita

Figura 12: Amostra retida na peneira com 2 mm



Figura 13: Amostra retida na peneira com 1 mm

A análise mostrou que o tamanho médio dos grãos da zeólita sintética ficou próximo de 1,5 mm. A Figura 14 traz o histograma desta análise.

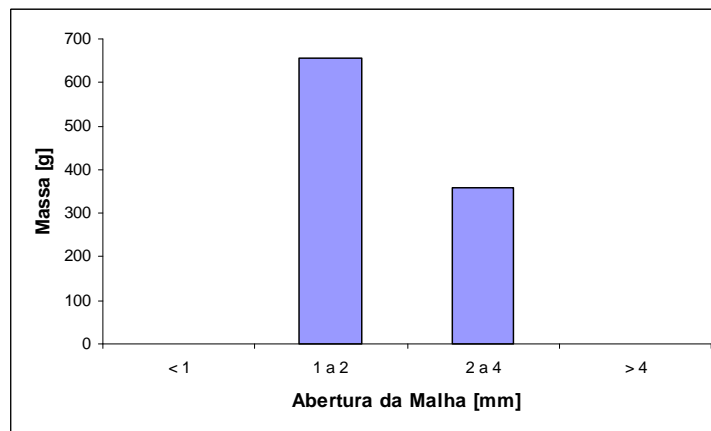


Figura 14: Histograma da análise granulométrica.

Do total da amostra (1 kg), aproximadamente 65,7% se concentra na peneira de 1 mm contra 34,3% na peneira de 2 mm. Isto garante uma certa homogeneidade de grãos e por consequência, a facilidade na execução das análises e interpretação dos resultados.

4.1.2 Análise de mapeamento e contagem de elétrons por microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é muito utilizada pois fornece informações detalhadas com aumentos de até 300.000 vezes. Sob condições de vácuo, a imagem eletrônica é formada através da incidência de um feixe de elétrons no material. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários.

A imagem eletrônica fornecida representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem desses elétrons emitidos pelo material. Essa imagem é importante pois fornece detalhes da superfície ionizada do material analisado. Tons mais claros representam as faces do material orientadas para o detector assim como bordas e defeitos de metalização. A resolução obtida corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, podendo variar conforme o equipamento. (DUARTE et al., 2003).

4.1.2.1 Resultado do teste

As fotos abaixo (Figuras 15 a 18) são imagens tiradas durante a varredura.

Microscopia eletrônica de varredura da zeólita sintética

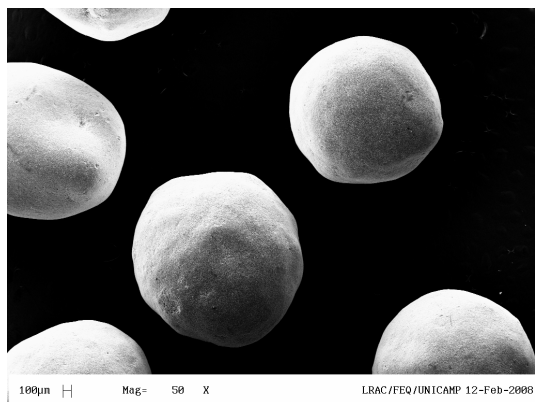


Figura 15: Grãos de zeólita aumentados 50 vezes.

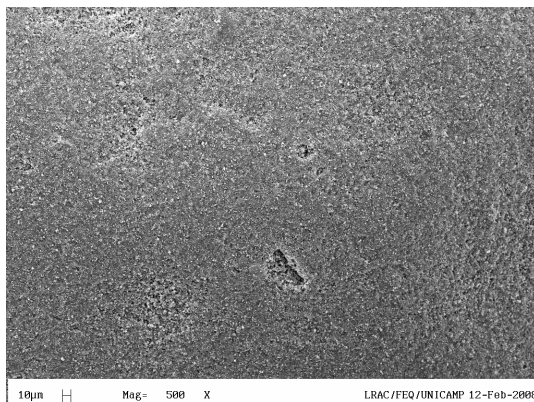


Figura 16: Grão de zeólita aumentado 500 vezes.

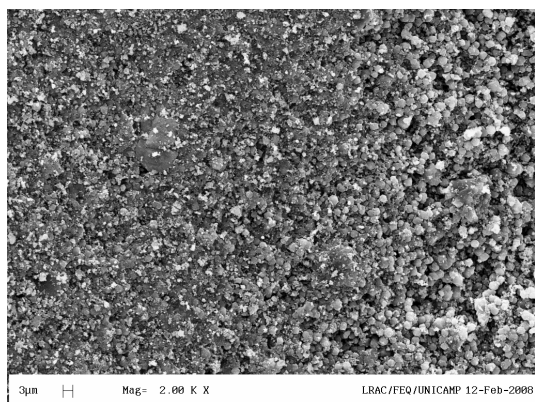


Figura 17: Grão de zeólita aumentado 2000 vezes.

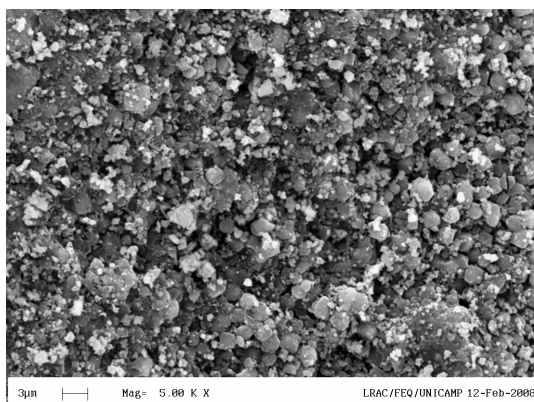


Figura 18: Grão de zeólita aumentado 5000 vezes.

As figuras mostram a evolução dos aumentos. Na Figura 15, por exemplo, vemos apenas os grãos isolados. À medida que se aumenta a capacidade do microscópio se torna possível a visão da superfície do material mostrando sua estrutura porosa.

4.1.3 Umidade

O teste de umidade é um teste simples, porém importante já que determina quão higroscópico pode ser o material. O caráter higroscópico influencia no resultado de muitos

dos testes de caracterização. É imprescindível manter o material utilizado protegido de umidade.

4.1.3.1 Resultado do teste

A Figura 19 mostra a trajetória do material pesado até atingir massa constante.

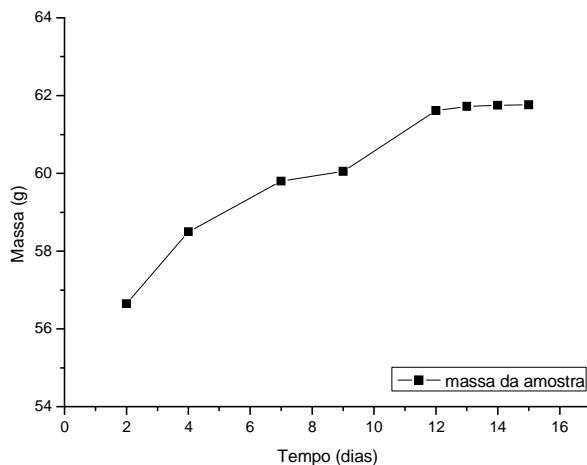


Figura 29: Gráfico do processo de estabilização da zeólita.

O teste foi realizado em triplicatas como mostra a Tabela 4.

Tabela4: Cálculo da retenção de umidade da zeólita

	massa inicial (g)	massa final (g)	% umidade
1º	24,1105	19,3762	19,64%
2º	22,4498	18,0448	19,62%
3º	15,2027	12,1843	19,85%
	média		19,70%

A zeólita sintética utilizada neste trabalho levou aproximadamente 15 dias para ter sua massa constante e apresentou aproximadamente 19,70% de retenção de umidade se mostrando bastante higroscópica.

4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada na caracterização de diversos materiais. Esta técnica consiste no estudo da variação de massa de uma determinada amostra em função da temperatura; seja por transformações físicas como evaporação ou condensação ou transformações químicas como a degradação ou decomposição. O instrumento de análise é capaz de registrar automaticamente a derivada das curvas de variação de massa por meio da equação 3. (SPIER, 2005).

$$\frac{dm}{dt} = f(T) \quad (3)$$

em que: dm - derivada da massa;
 dt - derivada do tempo;
 $f(T)$ - função da temperatura.

Conforme a Equação 3, correspondente à primeira derivada, vários picos são obtidos em vez da curva original, sendo a área abaixo dos picos proporcional à massa de amostra perdida.

4.1.4.1 Resultado do teste

Os resultados são mostrados nas Figuras 20 e 21.

Em ambos os gráficos, é possível concluir que aos 160°C têm-se uma pequena perda de massa do material até aproximadamente 300°C. Após essa temperatura, como podemos observar nos gráficos não há perdas significativas de massa.

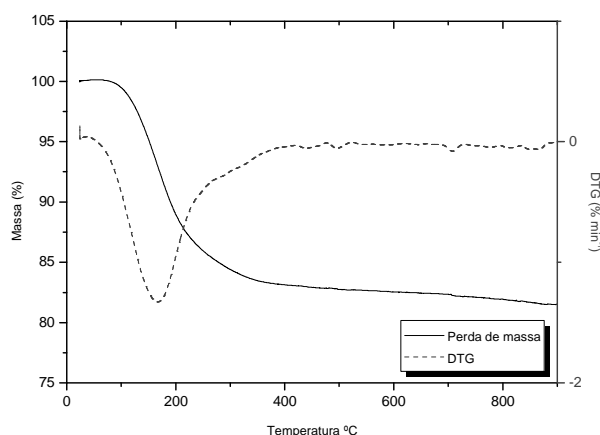


Figura 20: Gráfico de TGA, mostrando a perda de massa e a derivada da curva termogravimétrica em função da temperatura; análise com ar sintético.

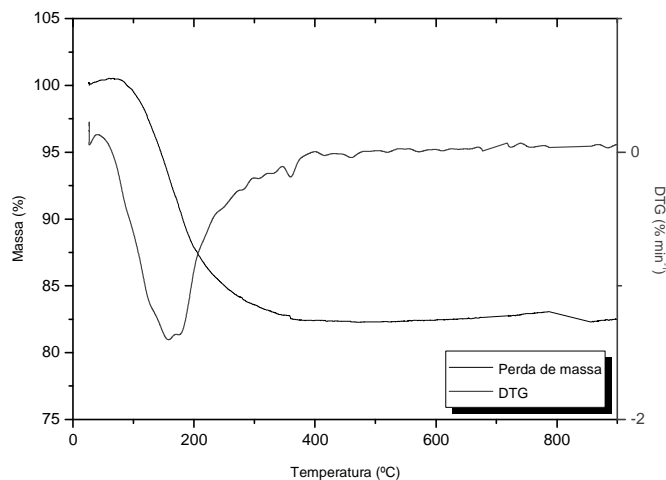


Figura 21: Gráfico de TGA, mostrando a perda de massa e a derivada da curva termogravimétrica em função da temperatura; análise com nitrogênio.

A Tabela 5 apresenta as perdas de massa (umidade), as temperaturas em que a degradação é máxima (T_{pico}) e as massas residuais.

Tabela 5: Dados obtidos a partir das análises termogravimétricas

Amostra	Perda de massa – umidade (%)	T_{pico} (°C)	Massa residual (%)
Fluxo de ar sintético	17	166,2	82,3
Fluxo de nitrogênio	16,7	157,9	82,7

As análises apresentaram perda de massa em torno de 17% e massas residuais apresentaram valores muito próximos em ambas as análises, em torno de 82%. O pico da derivada ocorreu em aproximadamente 170°C após isso o material não apresentou outros picos de perda de massa.

4.1.5 Análise do material por difração de raios-X

A descoberta da técnica de difração de Raios-X foi feita em 1912, por von Laue e tem sido de grande importância para a pesquisa e para a indústria. Quando o método utiliza uma amostra policristalina, ou método de pó, são fornecidas informações qualitativas e

quantitativas sobre os compostos presentes em amostras sólidas. O padrão de difração de Raios-X é único para cada substância cristalina. (SKOOG, 2002).

4.1.5.1 Resultado do teste

A Figura 22 mostra o difratograma obtido a partir da análise de difração de raios-X.

Comparando o difratograma acima com uma coleção de simulações de difratogramas de raios-X de zeólitas (TREACEY; HIGGINS, 2001), pode-se confirmar que a estrutura da zeólita sintética possui alta cristalinidade. Além disso, pode-se confirmar que a mesma é do tipo X, com estrutura similar a da faujasita (Figura 23).

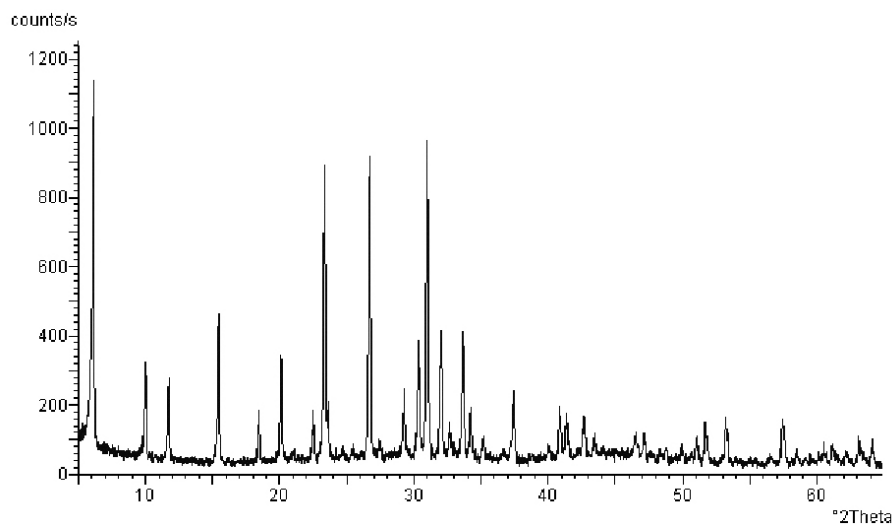


Figura 22: Difratograma de raios-X da zeólita.

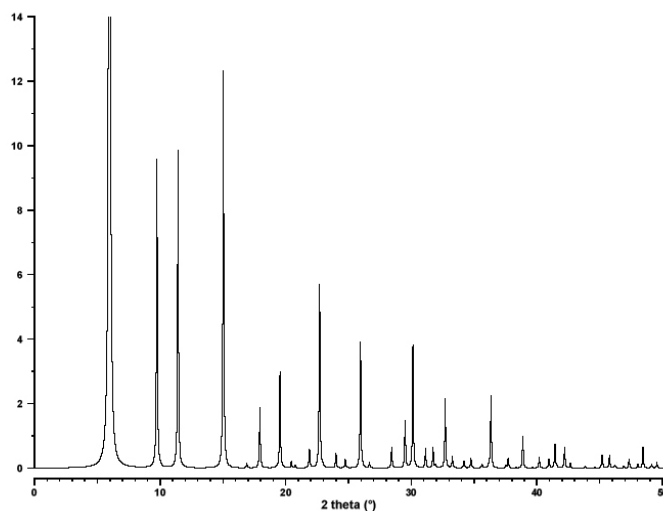


Figura 23: Difratograma de raios-X da zeólita faujasita. (TREACEY; HIGGINS, 2001).

4.1.6 Análise quantitativa e qualitativa do material por fluorescência de raios-X

A técnica de fluorescência de raios-X possibilita a análise qualitativa e quantitativa do material. Uma das vantagens está na preparação das amostras. Estas podem ser analisadas sob a forma sólida, líquida, pó, ou suportada em filtros. Quase todos os elementos químicos podem ser analisados e o resultado é dado sob a forma de porcentagem ou quantidade de traços.

4.1.6.1 Resultado do teste

A análise de fluorescência encontrou muitos elementos para a amostra de zeólita. (Tabela 6).

Tabela 6: Resultado normalizado de componentes presentes na zeólita X.

Componente	Medida de Carbono	Espectro	Intensidade (Kcps)	% massa
O	O 00	O-Ka	13,2094	54,2724
Si	Si 00	Si-Ka	313,6076	15,8599
Na	Na 00	Na-Ka	134,175	14,8555
Al	Al 00	Al-Ka	260,6142	12,5388
Mg	Mg 00	Mg-Ka	21,6544	1,1732
Ca	Ca 00	Ca-Ka	21,8709	0,3906
Fe	Fe 00	Fe-Ka	26,4627	0,3724
F	F 00	F-Ka	0,0785	0,2848
K	K 00	K-Ka	7,7298	0,1268
P	P 00	P-Ka	1,7478	0,0462
Ti	Ti 00	Ti-Ka	0,3629	0,0391
S	S 00	S-Ka	1,0506	0,0266
Mn	Mn 00	Mn-Ka	0,195	0,0043
Cr	Cr 00	Cr-Ka	0,0934	0,0032
Ni	Ni 00	Ni-Ka	0,3845	0,0028
Ga	Ga 00	Ga-Ka	0,3877	0,0014
Sr	Sr 00	Sr-Ka	0,9097	0,001
Rb	Rb 00	Rb-Ka	0,7279	0,001

O resultado acima está normalizado e foi calculado sem o elemento carbono. Analisando a tabela podemos dizer que os elementos predominantes na amostra em porcentagem de massa são oxigênio, silício, sódio, alumínio. Como dito em capítulos anteriores, zeólitas do tipo X são conhecidas por serem ricas em alumínio. A relação Si/Al calculada foi 1,21 cujo valor está muito próximo do relatado na literatura.

4.1.7 Análise do volume do sólido por variação de pressão (Picnometria a gás)

O método é utilizado na determinação do volume verdadeiro de um sólido por variação de pressão em uma câmara cujo volume é conhecido. É utilizado gás hélio, pois sendo um gás inerte, penetra com certa facilidade nos poros da amostra. (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

4.1.7.1 Resultado do teste

A densidade média da partícula foi de $1,9670 \text{ g cm}^{-3}$ e o volume médio encontrado para uma partícula foi $2,913 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$. Este mesmo volume calculado teoricamente foi $1,766 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$. O volume experimental se mostra adequado considerando que as esferas de zeólita abrangem uma faixa de granulação. A densidade aparente foi calculada de uma forma de medida simplificada com auxílio de uma proveta e uma balança analítica. Foram feitos 5 ensaios e a densidade aparente calculada foi de $0,666 \text{ g cm}^{-3}$.

4.1.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Este tipo de análise descreve de forma quantitativa a estrutura porosa de um sólido. A técnica é baseada no comportamento de um líquido sobre um sólido poroso, que devido à pressão atmosférica, não é molhado pelo líquido. De acordo com Teixeira e colaboradores (2001), a primeira equação a descrever este comportamento foi desenvolvida em 1921 por Washburn e é apresentada abaixo:

$$D_0 = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (4)$$

em que: D_0 = diâmetro do poro

γ = tensão superficial do líquido

θ = ângulo de contato entre o líquido e o sólido

P = pressão

Esta equação descreve o comportamento do mercúrio na superfície do sólido e também pode ser expressa em função do raio r . O mercúrio é utilizado, pois não é capaz de

molhar muitos sólidos conhecidos, já que só penetra no material sob ação da pressão. Sendo assim, a distribuição de tamanho de poros ocorre por meio da medida do volume de mercúrio penetrado por uma certa pressão. (TEIXEIRA, et al., 2001).

4.1.8.1 Resultado do teste

Não foi possível determinar com exatidão a área superficial do material considerando a porosidade do material. A zeólita apresentou-se extremamente microporosa. Contudo, a porosidade do material calculada foi de 11,03%, cujo valor está muito próximo do calculado teoricamente 11,8%.

4.1.9 Método BET

Brunauer, Emmett e Teller (BET) estudaram a aplicação da isoterma de Langmuir à adsorção em multicamada e a equação formada ficou conhecida como BET. (ADAMSON; GAST, 1997).

O método BET é utilizado para determinar a distribuição de tamanho de poros de um material. A equação BET inclui os tipos I, II e III de isotermas e é uma extensão da equação de Langmuir onde a adsorção é restrita a monocamada. A aplicação da equação de Langmuir para adsorção gasosa é restrita a adsorção em microporos, onde a adsorção é limitada a monocamada devido à geometria dos poros. (ALLEN, 1997). A seguinte equação foi utilizada para representar os dados experimentais:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1)P}{C.V_m.P_0} \quad (5)$$

em que: P_0 = pressão de saturação do gás

P = pressão total do gás na temperatura do experimento

V = volume de gás adsorvido (0°C, 1 atm)

V_m = volume de gás correspondente à monocamada

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

Valores para o volume V como função da pressão P podem ser plotados em um gráfico de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ em função de P , ou de P/P_0 obtendo a equação da reta $y = a.x + b$ na qual as constantes a e b são dependentes de V_m e C . A área superficial pode ser obtida pela equação:

$$S_g = \frac{\alpha v_m N_A}{V} \quad (6)$$

em que: S_g = área superficial específica

V_m = volume de gás correspondente à monocamada

N_A = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol)

V = volume de gás por mol (0°C , 1 atm)

O parâmetro α corresponde a área da superfície coberta por molécula adsorvida. A equação para determinação de α é:

$$\alpha = 1,091 \cdot \left(\frac{M}{N_A \rho_L} \right) \quad (7)$$

onde: M = peso molecular do adsorbato

ρ_L = densidade do adsorbato em g/cm^3

As medidas das isotermas de adsorção física de nitrogênio foram realizadas a uma temperatura de 77 K. (SEADER; HENLEY, 1998).

4.1.9.1 Resultado do teste

A massa da amostra analisada foi de 0,636 g e os resultados obtidos foram: volume de poros $0,065 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, área BET $593,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros $21,5 \text{ \AA}$. A Figura 24 apresenta o gráfico com a isoterma de adsorção de nitrogênio.

Isoterma de adsorção de nitrogênio – método BET

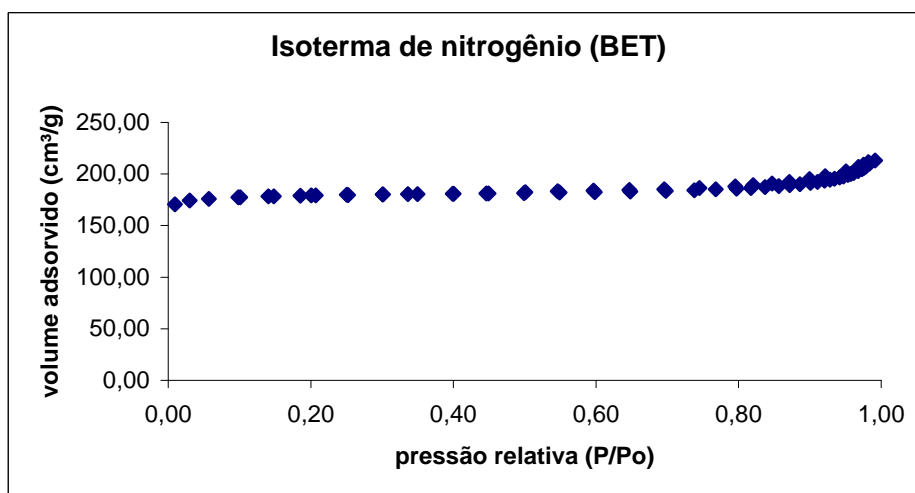


Figura 24: Dados obtidos a partir da isoterma de nitrogênio

4.2 Simulação de uma peneira molecular utilizando o método PSA

Este trabalho propõe um modelo de um adsorvedor para simular o processo de adsorção do nitrogênio obtido a partir do ar. Este modelo utiliza uma equação adaptada da literatura e dados experimentais também adaptados para o modelo Langmuir que descreve melhor o processo de separação de gases. Os parâmetros necessários para simulação foram obtidos através dos resultados de caracterização do material.

4.2.1 Adaptação das Isotermas

Como já foi mencionado no Capítulo 4, isotermas do tipo Langmuir (tipo I) correspondem a fenômenos de adsorção gás/sólido dentro da classificação IUPAC. Apresentam características de sólidos microporosos com superfícies relativamente pequenas, similares as encontradas em carvões ativados e zeólitas. (SING et al., 1985; ADAMSON; GAST, 1997).

Para realizar a simulação foram utilizados dados experimentais resultantes da etapa de caracterização, na sua maioria com comprovação teórica. Entretanto, alguns parâmetros que independem da caracterização do material tiveram seus valores simulados.

A distribuição da área superficial da zeólita sintética foi calculada pelo modelo BET (vide Figura 24). Os dados obtidos por este método foram adaptados para o modelo

Langmuir. As Equações (2) e (5) foram utilizadas nessa transformação e correspondem aos modelos Langmuir e BET respectivamente.

Da isoterma de nitrogênio obtida, foi separada uma faixa para a simulação. O quociente dos valores da pressão experimental pela pressão de saturação forneceu a pressão relativa, como mostra a Tabela 7.

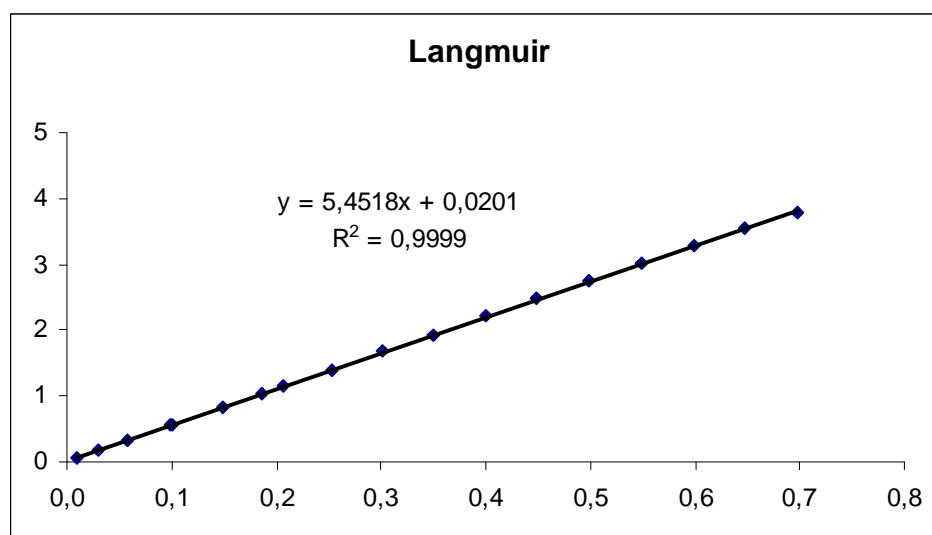
Tabela 7: Dados experimentais obtidos através do método BET.

Pressão em mmHg	Pressão de saturação em mmHg	Pressão relativa
84,30	856,14	0,09
86,37		0,10
126,82		0,14
158,88		0,18
177,50		0,20
216,19		0,25
258,42		0,30
299,81		0,34
342,40		0,39
385,39		0,44
428,15		0,49
470,87		0,54
513,50		0,59
556,42		0,64
599,09		0,69

Para gerar o gráfico com a equação da reta (Figura 25), os dados foram retirados da Tabela 8:

Tabela 8: Cálculos para obter a equação da reta dentro do modelo Langmuir.

Pressão Relativa eixo X $\left(\frac{P}{P_0}\right)$	Volume adsorvido (q) (mol/kg)	Adaptação para Langmuir (mol/kg) eixo Y $\left(\frac{P}{P_0} \cdot \frac{1}{q}\right)$
0,09	0,177	0,554
0,10	0,177	0,568
0,14	0,178	0,829
0,18	0,178	1,036
0,20	0,179	1,155
0,25	0,179	1,403
0,30	0,180	1,672
0,34	0,180	1,936
0,39	0,180	2,206
0,44	0,181	2,478
0,49	0,181	2,747
0,54	0,181	3,015
0,59	0,182	3,280
0,64	0,182	3,543
0,69	0,183	3,800

**Figura 25:** Gráfico da equação da reta: modelo Langmuir

Da equação de Langmuir (2), extraímos as equações dos eixos X e Y:

$$x = \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

$$y = \frac{1}{bqm} + \frac{1}{qm} x \quad (9)$$

Com isso, os parâmetros do modelo Langmuir calculados a partir da equação da reta foram:

$$qm = 0,1834 \text{ mol} / \text{kg}$$

$$b = 271,271$$

Para execução do modelo alguns parâmetros foram sugeridos como:

- ✓ altura da coluna (z): 0,8 m
- ✓ diâmetro da coluna (D): 0,2 m
- ✓ velocidade intersticial (u): 20 m.min⁻¹

Com esses dados calculamos a área da coluna (Equação 10), o volume da coluna (Equação 11), o volume do sólido (Equação 12), o volume de vazios (Equação 13), a área de equivalência na qual o gás tem para percorrer (Equação 14) e a vazão do gás (Equação 15).

$$A_c = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \quad (10)$$

$$V_c = A_c \cdot z \quad (11)$$

$$V_s = V_c \cdot (1 - \varepsilon) \quad (12)$$

$$V_c = V_s + V_v \quad (13)$$

$$A_{eq} = \frac{V_v}{z} \quad (14)$$

$$u = \frac{Q}{A_{eq}} \quad (15)$$

Os resultados obtidos com as equações acima foram:

- ✓ $A_c = 0,03 \text{ m}^2$
- ✓ $V_c = 0,025 \text{ m}^3$
- ✓ $V_s = 0,008 \text{ m}^3$
- ✓ $V_v = 0,016 \text{ m}^3$
- ✓ $A_{eq} = 0,02 \text{ m}^2$
- ✓ $Q = 0,415 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$

Além da isoterma de BET, outros dados experimentais de caracterização foram utilizados para determinar os parâmetros de simulação, são eles:

- ✓ Análise granulométrica: diâmetro da partícula (d_p): 0,0015 m
raio da partícula (r): 0,0007 m
- ✓ Picnometria a gás: densidade da partícula (ρ_{pic}): 1967,0 kg m⁻³
densidade aparente (ρ_p): 666 kg m⁻³
- ✓ Porosimetria por intrusão de mercúrio: porosidade intra-partícula (ϵ_p): 0,11

A porosidade entre-partícula (leito) (16) e a porosidade total (17) foram calculados teoricamente mediante as equações:

$$\epsilon_b = \frac{V_v}{V_c} \quad (16)$$

$$\epsilon_t = \epsilon_b + (1 - \epsilon_b) \cdot \epsilon_p \quad (17)$$

Os resultados obtidos foram:

- ✓ Porosidade entre-partícula (leito) (ϵ_b): 0,66
- ✓ Porosidade total (ϵ_t): 0,38

Esses valores são necessários para traçar o modelo de adsorção do gás pela zeólita sintética.

4.2.2 Modelo

O modelo matemático utilizado para simulação deste trabalho foi adaptado de um modelo existente na bibliografia: Separation Process Principles (SEADER; HENLEY, 1998). Este modelo é normalmente utilizado para processos TSA. A adaptação foi feita para que o mesmo passe a ser utilizado em processos PSA. O modelo consiste de uma solução numérica com duas equações diferenciais parciais:

$$u \frac{\partial \phi}{\partial z} + \frac{\partial \phi}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) kK(\phi - \psi) = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = k(\phi - \psi) \quad (19)$$

A equação 18 corresponde ao balanço de massa e a equação 19 corresponde à cinética de adsorção, ambas propostas para este trabalho em que:

$$\phi = \frac{c}{c_f} \quad (20)$$

$$\psi = \frac{q}{q_f^*} \quad (21)$$

Neste caso, ϕ corresponde à concentração inicial de gás no sólido e ψ corresponde à quantidade de gás no sólido no estado de equilíbrio e são valores estipulados no início do processo de adsorção. O cálculo dos parâmetros acima foi feito por meio das equações 22 e 23 cujas soluções analíticas aproximadas são utilizadas como condições iniciais do processo:

$$\frac{c}{c_f} \approx \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (22)$$

$$\frac{q}{q_f^*} \approx \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} - \frac{1}{8\sqrt{\tau}} - \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (23)$$

em que: $\xi = \frac{kKz}{u} \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right)$ = coordenada adimensional de distância;

$\tau = k \left(t - \frac{z}{u} \right)$ = coordenada adimensional de tempo;

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta$$

Os valores calculados para ϕ e ψ quando $z = 0$ foram 0,1275 e 0,000002 respectivamente.

Como condições iniciais temos:

Em $t = 0$: $\phi = \phi\{z\}$ no final da adsorção

$\psi = \psi\{z\}$ no final da adsorção

Para uma dessorção contracorrente, o melhor a se fazer é deixar que o fluxo de gás dentro da coluna comece do topo (z') e vá aumentando em direção a purga. Nesse caso a velocidade (u) é um fator importante.

Em $z' = 0$: $\phi = 0$; $\psi = 0$

Os valores utilizados para o modelo da equação 18 são descritos abaixo:

$$u = 20 \text{ m min}^{-1}$$

$$K = b = 271,271$$

$$k = 0,0594 \text{ m s}^{-1} \text{ (vide equação 28)}$$

$$\varepsilon_b = 0,66$$

Dos valores acima, K e ε_b foram calculados a partir dos resultados de caracterização, u foi estipulado visando uma instalação futura do PSA e k (coeficiente de transferência de massa) foi determinado teoricamente por meio da lei de Fick. Seguem abaixo as equações:

$$N_{Sh_i} = 2 + 0,60 N_{Sc_i}^{1/3} N_{Re}^{1/2} \quad (24)$$

sendo, $N_{Sc_i} = \text{número de Schmidt} = \frac{\mu}{\rho D_i}$

$$N_{Re} = \text{número de Reynolds} = \frac{D_p G}{\mu}$$

A fração mássica (G) foi calculada conforme a equação a seguir:

$$G = \frac{\dot{M}}{A_{esc}} \quad (25)$$

em que:

$$\dot{M} = Q_{ar} \rho_{ar} \quad (26)$$

$$A_{esc} = \frac{\pi D_{leito}^2}{4} \quad (27)$$

$$\therefore k = \frac{N_{Sh_i} D_p}{D_i} \quad (28)$$

Os dados de viscosidade do ar, massa específica do ar, e difusividade são tabelados e foram retirados de (INCROPERA; DEWITT, 2002), considerando pressão atmosférica (1 atm) e temperatura ambiente (25°C):

$$\mu = 1,83.10^{-5} \text{ (N.s) m}^{-2}$$

$$\rho_{ar} = 1,154 \text{ kg m}^{-3}$$

$$D_i = 1,96.10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

4.2.3 Comportamento do material: simulação do processo

Para construção do modelo, os parâmetros das Equações 18 e 19 foram renomeados conforme denominação abaixo, gerando as Equações 29 e 30:

$$\phi = u_1$$

$$\psi = u_2$$

$$z = x$$

$$t = t$$

$$\therefore u \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_1}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) k K (u_1 - u_2) = 0 \quad (29)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = k (u_1 - u_2) \quad (30)$$

$$329,213 \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_1}{\partial t} + 0,511944 \cdot 0,0594 \cdot 271,271 (u_1 - u_2) = 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = 0,0594 (u_1 - u_2) \quad (32)$$

$$329,213 \cdot \frac{\partial u_1}{\partial t} = - \frac{\partial u_1}{\partial x} - 8,2484 (u_1 - u_2) \quad (33)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = 0,0594 (u_1 - u_2) \quad (34)$$

As equações foram resolvidas pelo software MATLAB R2006b. O programa é apresentado abaixo (Tabela 9):

Tabela 9: Modelo matemático para separação de nitrogênio a partir do ar

```

function pdepsa

% -----
--
% definições de parâmetros para resolução do problema:

m = 1;
% esse valor indica que a simetria do problema foi adotada como
cilíndrica

x = [0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8];
% intervalo de valores definidos para a altura da coluna (z) em metros

t = [0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0];
% intervalo de valores definidos para o tempo de operação (t) em segundos

% -----
--
% função que resolve problemas de valores de contorno para equações
% diferenciais parciais

sol = pdepe(m,@pdepsapde,@pdepsaic,@pdepsabc,x,t);
u1 = sol(:,:,1); % corresponde a c/cf
u2 = sol(:,:,2); % corresponde a q/qf

% -----
--
% Gráficos em 3D

figure;
surf(x,t,u1);
title('u1(x,t)');
xlabel('Altura');
ylabel('Tempo');

figure;
surf(x,t,u2);
title('u2(x,t)');
xlabel('Altura');
ylabel('Tempo');

% -----
--
% Gráficos em 2D

figure;
plot(x,u1);
title('u1 x altura');

figure;
plot(t,u1);
title('u1 x tempo');

figure;

```

```

plot(x,u2);
title('u2 x altura');

figure;
plot(t,u2);
title('u2 x tempo');

% -----
% ---
% Definição do sistema de equações diferenciais parciais
%
% No formato esperado pela função PDEPE do MatLab, as equações são:
%
% | 329.217 |      | u1 |      | - u1 |      | - 8.2484 * (u1 - u2) |
% |      1 |      | u2 |      |      0 |      | 0.05944 * (u1 - u2) |
% -----
%      c          u          f(x,t,u,Du/Dx)          s(x,t,u,Du/Dx)

function [c,f,s] = pdepsapde(x,t,u,DuDx)
c = [329.217; 1];
f = [-1; 0] .* DuDx;
y = u(1) - u(2);
s = [-8.2484*y; 0.05944*y];

% -----
% ---
% Definição das condições iniciais
% Para t = 0 => u1 = 0.1275
% Para t = 0 => u2 = 0.000002

function u0 = pdepsaic(x)
u0 = [0.1275; 0.000002];

% -----
% ---
% Definição das condições de contorno
% Para x = 0 => u1 = 0.1275 e d(u2)/dx = 0 ("left boundary conditions")
% Para x = 0.8 => d(u1)/dx = 0 e u2 = 0.000002 ("right boundary
conditions")

function [pl,ql,pr,qr] = pdepsabc(xl,ul,xr,ur,t)
pl = [u1(1)-0.1275; 0];
ql = [0; 1];
pr = [0; ur(2)-0.000002];
qr = [1; 0];

```

Fonte: MATLAB (R2006b) Realização da simulação

A modelagem utilizada neste trabalho para os ciclos do processo PSA é similar as equações utilizadas para o processo TSA. Entretanto foi negligenciada a difusão axial ocorrida ao longo do processo. O modelo matemático descrito acima toma como base o esquema ocorrido na Figura 10 (capítulo 5).

As Figuras 26 e 27 mostram o comportamento do material com relação à adsorção de nitrogênio em função da altura e do tempo.

Simulação gráfica do processo de adsorção de nitrogênio

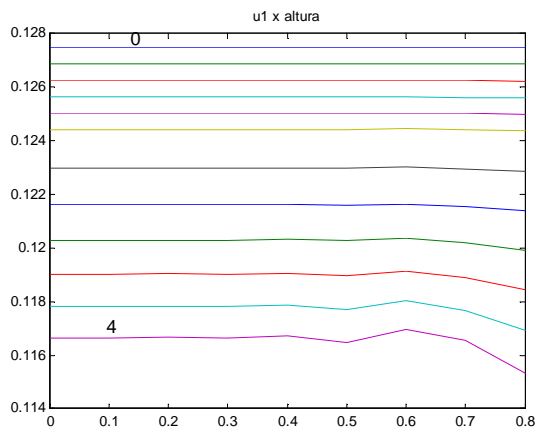


Figura 26: Gráfico de ϕ com relação à altura. As linhas correspondem aos tempos de operação

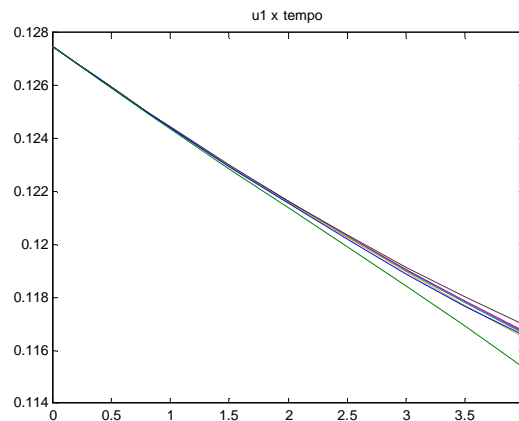


Figura 27: Gráfico de ϕ com relação ao tempo.

Os gráficos das Figuras 26 e 27 traçam o perfil de adsorção de nitrogênio partindo-se da relação entre concentração inicial e final ao longo da altura da coluna e tempo, respectivamente. À medida que se aumenta o tempo de reação e o ar vai percorrendo o recheio da coluna, o nitrogênio vai sendo adsorvido e a relação $\phi = \frac{c}{c_f}$ vai diminuindo. Os cálculos teóricos juntamente com os gráficos mostram que o processo ocorre muito rápido, com duração aproximada de 3 segundos.

De acordo com a literatura, (SEADER; HENLEY, 1998), os tempos dos processos cíclicos de PSA e VSA costumam ser curtos com duração de segundos a minutos.

Os parâmetros de tamanho de coluna foram sugeridos para uma escala laboratorial (planta piloto). Outros fatores também influenciam na velocidade do processo como o tipo de peneira. As zeólitas possuem histórico de serem adsorventes gasosos potentes, adsorvendo preferencialmente o nitrogênio. (BÉCHAUD, et al., 2001).

As Figuras 28 e 29 mostram o processo de separação por outro ângulo: quando as concentrações estão em equilíbrio. Os gráficos mostram o perfil inverso dos últimos descritos. Quando o tempo é máximo a relação $\psi = \frac{q}{q_f}$ é máxima também.

Simulação gráfica do processo de adsorção de nitrogênio

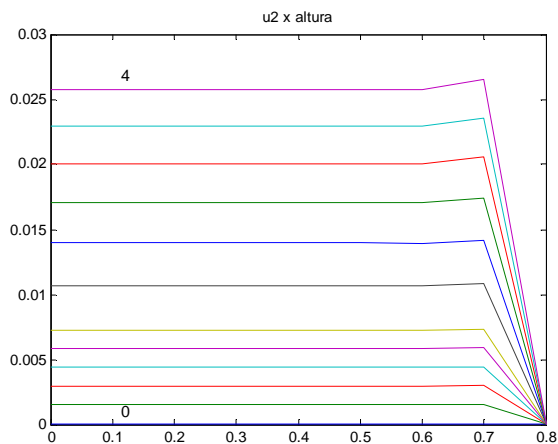


Figura 28: Gráfico de ψ com relação à altura. As linhas correspondem aos tempos de operação.

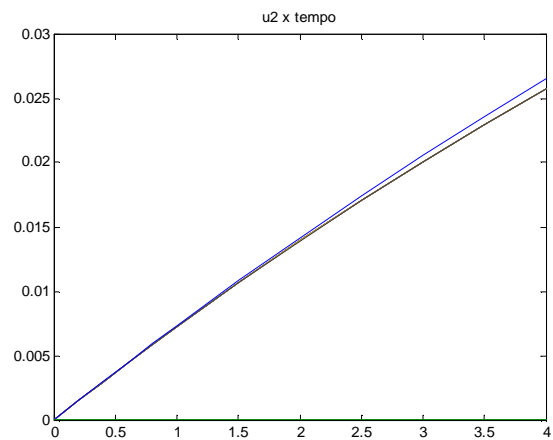


Figura 29: Gráfico de ψ com relação ao tempo

As Figuras 30 e 31 mostram o comportamento descrito pelo modelo por uma nova perspectiva, três dimensões: relação de concentração no início e no equilíbrio, altura e tempo.

Simulação gráfica do processo em 3 dimensões

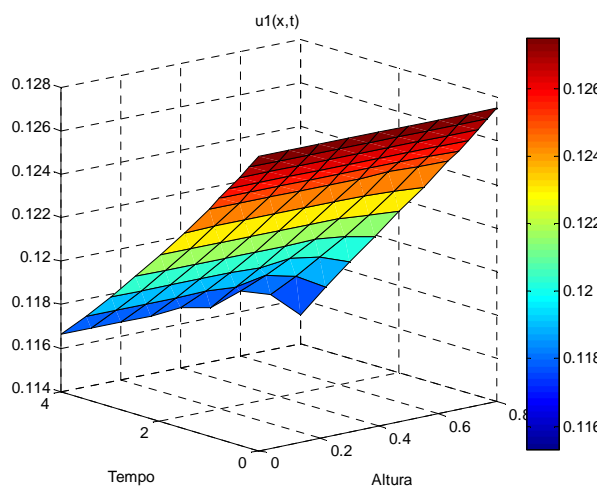


Figura 30: Perspectiva em 3D de ϕ com relação à altura e ao tempo.

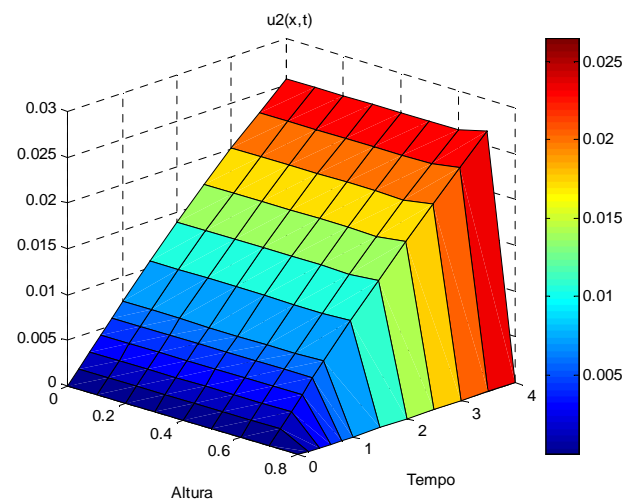


Figura 31: Perspectiva em 3D de ψ com relação à altura e ao tempo.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5.1 Caracterização do material

A primeira conclusão está relacionada às características do material. A análise granulométrica forneceu o tamanho médio (1,5 mm) das partículas da zeólita utilizadas nesse trabalho. A zeólita sintética foi caracterizada inicialmente como tipo X. A difração de raio-X comprovou os dados iniciais fornecidos pelo fabricante. O difratograma do material analisado foi similar ao da zeólita natural faujasita, cujas propriedades se assemelham à zeólita sintética tipo X.

A fluorescência de raio-X também auxiliou na comprovação do tipo do material. A técnica identificou os elementos químicos alumínio, silício, sódio e oxigênio como predominantes no material, que por enquanto, ajudou na compreensão do seu comportamento perante o processo de adsorção e no futuro, poderá auxiliar na reprodução da mesma. O material é higroscópico e a análise termogravimétrica mostrou perdas de massa até aproximadamente 300°C. Após esta temperatura não houve mais perdas significativas.

A porosimetria por intrusão de mercúrio forneceu 11,03% de porosidade valor muito próximo do calculado teoricamente. A zeólita sintética demonstrou ser bastante porosa com área superficial de 593,21 m² g⁻¹ e diâmetro médio de poros em torno de 21,5 Å. Com a microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar os microporos no material. Os resultados obtidos por meio do método BET além de traçar o perfil dos poros do material, foram utilizados na adaptação para o modelo proposto por Langmuir para simular o processo de adsorção de nitrogênio.

A geração dos dados específicos do material por meio das análises de caracterização foi essencial para a aplicação do material na simulação.

5.2 Simulação

Pôde-se concluir também que o modelo matemático adaptado gerou resultados parecidos com os sugeridos na literatura. A reação para a adsorção de nitrogênio foi curta

com duração de segundos devido ao alto poder adsorvente da zeólita e afinidade com o adsorbato. Os resultados mostraram ainda que o material está dentro dos padrões utilizados para fins de separação de gases como o nitrogênio.

A simulação serviu como parâmetro base para uma futura construção do equipamento. De acordo com as variações de coluna e vazão já especificadas um equipamento pode ser montado visando uma utilização específica.

5.3 Sugestões para próximos trabalhos

- Desenvolver um projeto para construção de uma planta piloto PSA;
- Promover testes de adsorção da zeólita sintética e outros materiais porosos como a peneira molecular de carvão ativado nesta planta;
- Otimização do processo com base nos dados obtidos com a simulação que foi apresentada neste trabalho.

CAPÍTULO 6

Referências

ADAMSON, A. W. e GAST, A. P., **Physical chemistry of surfaces**, 6 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997.

ALLEN, T.; **Particle size measurement**, 5 ed. London: Chapman & Hall, 1997, v. 2.

ATKINS, P.W.; **Physical chemistry**. 5 ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.

AUREBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K.; **Handbook of zeolite science and technology**, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003

BÉCHAUD, C.; MÉLEN, S.; LASSEUX, D; et al.; Stability analysis of a pressure swing adsorption process. **Chemical Engineering Science**, v.56 3123-3137 p., 2001

BRECK, D. W.; **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1974

CHABANI, M. H.; TONDEUR, D.; Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v.20 185-196 p., 2000

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M. et al.; Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistemas de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**; v.30 n.2 3-15 p.; 2003

EVERETT, D. H., KOOPAL, L. K.; International Union of Pure and Applied chemistry. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units**, EUA, IUPAC Council em Washington DC, 1971

FLANIGEN, M. **Zeolites: science and technology**, Holand: Martinus Nijhoff Publishers, 1984.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, surface area and porosity**, 2 ed. London: Academic Press Inc. 1982.

HUNTER, R. J.; **Introduction to Modern Colloid Science**, New York: Oxford University Press Inc. 1993.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**, 5 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2002. 917-927 pp.

JOHNSON, G. M.; et al.; Structural studies of hydrated germanium X-type zeolite via Rietveld analysis of synchrotron power X-ray diffraction data, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.31 195-204 p., 1999

KING, C. J.; **Separation processes**, 2 ed. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1980

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M.; Analise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Revista Escola de Minas**, v.54 n.2, 2001

LOEWENSTEIN, W., The distribution of aluminum in the tetrahedral of silicates and aluminossilicates. **American Mineralogist**, v.39 92-96 p., 1954

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; Modificação de zeólitas para uso em catálise, **Química Nova**, v.24 n.6 885-892 p., 2001

MONTEIRO, J. L. F. Introdução. **In: 2º Curso iberoamericano sobre peneiras moleculares**, São Carlos: Universidade Estadual de São Carlos, 1995 1-17 p.

NEVES, C. F. C.; **Desenvolvimento de uma instalação de separação de gases por adsorção e modelagem do processo**. 2000 194f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000. 31-36 p.

REYNOLDS, S. P., et. al.; Enriching PSA cycle for the production of nitrogen from air, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.45 3256-3264 p.; 2006

REZENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M; In: Rochas e minerais industriais: Usos e especificações. **Zeólitas Naturais**. Rio de Janeiro, 2005 p.699-720.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; **Separation process principles**, 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998, pp.799-855.

SEBASTIAN, J.; PETER, S. A.; JASRA, R. V.; Adsorption of nitrogen, oxygen, and argon in cobalt(II)-exchanged zeolite X, **Langmuir**, v.21 11220-11225 p., 2005

SINCAR, S.; Pressure Swing Adsorption, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.41 1389-1392 p., 2002

SING, K.S.W., et al. Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.** v.57, p. 603-619, 1985

SKOOG, D. A.; HOOLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental** 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002 pp.489

SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J. D.; Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 2, n.2, p. 123-127, 2007

SPIER, V. C.; **Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copoliésteres biodegradáveis**. 2005 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade do estado de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. 37-41 p.

SUZUKI, M.; **Adsorption engineering**, Tokyo: Kodansha, LTD. 1990 v.25

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Química Nova**, v.24, n.6, p.808-818, 2001

TREACEY, M. M. J.; HIGGINS, J. B.; **Collection of simulated XRD power patterns for zeolites**, In: Structure Commission of the International Zeolite Association, 4 ed., 2001

VOSS, C.; Applications of pressure swing adsorption technology, **Adsorption**, v.11, p.527-529, 2005

YANG, R. T.; **Adsorbents: fundamentals and applications**, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003

YU, B., ZHANG, Y., SHUKLA, A., et al., The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of lead and comparison of its adsorption with copper. **J. Hazard.Mat.** v.84 83-84 p., 2001.